



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118878804 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 01

(21) 申请号 202411131852.4

G03G 5/07 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.01

G03G 5/05 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 64/04 (2006.01)

2020-065625 2020.04.01 JP

C08G 64/24 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

C08G 63/91 (2006.01)

202180025969.2 2021.04.01

C08L 67/03 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

(71) 申请人 出光兴产株式会社

C09D 169/00 (2006.01)

地址 日本

C09D 5/24 (2006.01)

(72) 发明人 彦坂高明 千叶一德 平田贤吾

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 王铭浩

(51) Int. Cl.

C08G 64/18 (2006.01)

G03G 5/147 (2006.01)

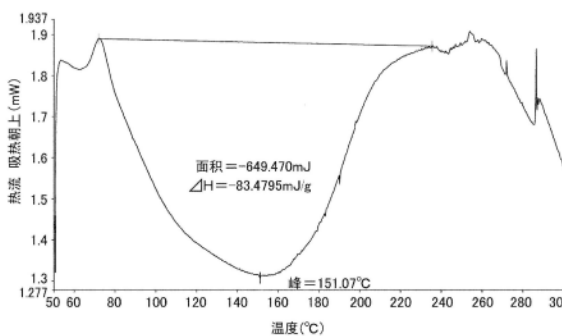
权利要求书19页 说明书58页 附图2页

(54) 发明名称

树脂、树脂前体组合物、涂布液组合物、电子照相感光体、成形物、电子器件和电子照相感光体的制造方法

(57) 摘要

本申请提供树脂、树脂前体组合物、涂布液组合物、电子照相感光体、成形物、电子器件和电子照相感光体的制造方法。一种树脂,其特征在于,其是选自由芳香族聚碳酸酯和聚芳酯组成的组中的至少1种树脂,上述树脂具有通过狄尔斯-阿尔德反应而形成的高分子链间的键接。



1. 一种树脂,其特征在于,
其是选自由芳香族聚碳酸酯和聚芳酯组成的组中的至少1种树脂,
所述树脂具有通过狄尔斯-阿尔德反应而形成的高分子链间的键接。
2. 根据权利要求1所述的树脂,其特征在于,
所述高分子链间的键接是通过在具有2个以上共轭双烯结构的高分子与2官能以上的具备亲双烯体基团的化合物的反应而形成的。
3. 根据权利要求1所述的树脂,其特征在于,
所述高分子链间的键接是通过在具有2个以上亲双烯体结构的高分子与2官能以上的具备共轭双烯基团的化合物的反应而形成的。
4. 根据权利要求1所述的树脂,其特征在于,
所述高分子链间的键接是通过在具有2个以上共轭双烯结构的高分子与在具有2个以上亲双烯体结构的高分子的反应而形成的。
5. 根据权利要求2~4中任一项所述的树脂,其特征在于,
所述高分子在所述高分子链的末端不具备2个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。
6. 根据权利要求2所述的树脂,其特征在于,
在具有2个以上共轭双烯结构的所述高分子中,在所述高分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构。
7. 根据权利要求2所述的树脂,其特征在于,
在具有2个以上共轭双烯结构的所述高分子中,在所述高分子链的末端未键接有共轭双烯结构。
8. 根据权利要求3所述的树脂,其特征在于,
在具有2个以上亲双烯体结构的所述高分子中,在所述高分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有亲双烯体结构。
9. 根据权利要求3所述的树脂,其特征在于,
在具有2个以上亲双烯体结构的所述高分子中,在所述高分子链的末端未键接有亲双烯体结构。
10. 根据权利要求4所述的树脂,其特征在于,
在具有2个以上共轭双烯结构的所述高分子中,在所述高分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构,并且
在具有2个以上亲双烯体结构的所述高分子中,在所述高分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有亲双烯体结构。
11. 根据权利要求4所述的树脂,其特征在于,
在具有2个以上共轭双烯结构的所述高分子中,在所述高分子链的末端未键接有共轭双烯结构,并且
在具有2个以上亲双烯体结构的所述高分子中,在所述高分子链的末端未键接有亲双烯体结构。
12. 根据权利要求2~5中任一项所述的树脂,其特征在于,
所述高分子在所述高分子链的主链中具备1个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结

构中的至少一种结构。

13. 根据权利要求2所述的树脂,其特征在于,
在分子链具有2个以上共轭双烯结构的所述分子中,
在分子链的主链键接有1个以上共轭双烯结构。

14. 根据权利要求2所述的树脂,其特征在于,
在分子链具有2个以上共轭双烯结构的所述分子中,
在分子链的主链键接有所有的共轭双烯结构。

15. 根据权利要求2所述的树脂,其特征在于,
所述分子是在分子链具有超过2个的共轭双烯结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构且在主链内还具有1个以上该共轭双烯结构的分子、
或者

具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的分子。

16. 根据权利要求3所述的树脂,其特征在于,
在分子链具有2个以上亲双烯体结构的所述分子中,在分子链的主链键接有1个以上亲双烯体结构。

17. 根据权利要求3所述的树脂,其特征在于,
在分子链具有2个以上亲双烯体结构的所述分子中,在分子链的主链键接有所有的亲双烯体结构。

18. 根据权利要求3所述的树脂,其特征在于,
所述分子是具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的分子、或者

在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个亲双烯体结构且在主链内还具有1个以上亲双烯体结构的分子。

19. 根据权利要求4所述的树脂,其特征在于,
在分子链具有2个以上共轭双烯结构的所述分子中,在分子链的主链键接有1个以上共轭双烯结构,并且

在分子链具有2个以上亲双烯体结构的所述分子中,在分子链的主链键接有1个以上亲双烯体结构。

20. 根据权利要求4所述的树脂,其特征在于,
在分子链具有2个以上共轭双烯结构的所述分子中,在分子链的主链键接有所有的共轭双烯结构,并且

在分子链具有2个以上亲双烯体结构的所述分子中,在分子链的主链键接有所有的亲双烯体结构。

21. 根据权利要求4所述的树脂,其特征在于,
在分子链具备2个以上共轭双烯结构的分子是在分子链具有超过2个的共轭双烯结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构且在主链内还具有1个以上该共轭双烯结构的分子、或者具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的分子,

在分子链具备2个以上亲双烯体结构的高分子是具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、或者在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个亲双烯体结构且在主链内还具有1个以上亲双烯体结构的高分子。

22. 根据权利要求1所述的树脂,其特征在於,

所述分子链间的链接是通过下述(iii-1) ~ (iii-8)中的至少任一反应而形成的,

(iii-1) 具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、与

在分子链具有超过2个的共轭双烯结构的高分子的反应

(iii-2) 具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、与

在分子链具有超过2个的共轭双烯结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构且在主链内还具有1个以上该共轭双烯结构的高分子的反应

(iii-3) 具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、与

在分子链具有超过2个的共轭双烯结构并且在该分子链的一个末端具有1个该共轭双烯结构、在另一个末端不具有该共轭双烯结构且在主链内具有2个以上该共轭双烯结构的高分子的反应

(iii-4) 具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、与

在分子链的两末端不具有共轭双烯结构且在主链内具有超过2个的共轭双烯结构的高分子的反应

(iii-5) 具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、与

在分子链具有超过2个的亲双烯体结构的高分子的反应

(iii-6) 具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、与

在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个亲双烯体结构且在主链内还具有1个以上亲双烯体结构的高分子的反应

(iii-7) 具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、与

在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的一个末端具有1个亲双烯体结构、在另一个末端不具有亲双烯体结构且在主链内具有2个以上亲双烯体结构的高分子的反应

(iii-8) 具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、与

在分子链的两末端不具有亲双烯体结构且在主链内具有超过2个的亲双烯体结构的高分子的反应。

23. 根据权利要求1所述的树脂,其特征在於,

所述高分子链间的键接是通过在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构且每一条高分子链的所述共轭双烯结构和所述亲双烯体结构各自的平均个数为1以上的高分子的反应而形成的。

24. 根据权利要求23所述的树脂,其特征在于,

所述高分子在所述高分子链的末端不具备2个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。

25. 根据权利要求23所述的树脂,其特征在于,

在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的所述高分子为下述(iv-1)、(iv-2)或(iv-3)的高分子,

(iv-1) 在所述高分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构的高分子;

(iv-2) 在所述高分子链的一个末端键接有选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者,在所述高分子链的另一个末端共轭双烯结构和亲双烯体结构均未有键接,在所述高分子链的主链键接有至少1个的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者的高分子;

(iv-3) 在所述高分子链的末端未键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构的高分子。

26. 根据权利要求23或24所述的树脂,其特征在于,

所述高分子在所述高分子链的主链中具备1个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。

27. 根据权利要求23所述的树脂,其特征在于,

在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的所述高分子中,在所述高分子链的主链键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构的任一个以上。

28. 根据权利要求23所述的树脂,其特征在于,

在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的所述高分子中,在所述高分子链的主链键接有所有的共轭双烯结构和亲双烯体结构。

29. 根据权利要求23所述的树脂,其特征在于,

在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的所述高分子为下述(iv-4)的高分子:

(iv-4) 在所述高分子链的两末端每个末端分别键接有1个亲双烯体结构且在所述高分子链的主链键接有至少1个共轭双烯结构的高分子。

30. 根据权利要求1所述的树脂,其特征在于,

在所述高分子链的主链键接有共轭双烯结构或亲双烯体结构,共轭双烯结构或亲双烯体结构直接键接于所述高分子链的主链。

31. 根据权利要求1所述的树脂,其特征在于,

在所述高分子链的主链键接有共轭双烯结构或亲双烯体结构,共轭双烯结构或亲双烯体结构经由其它基团而键接于所述高分子链的主链。

32. 根据权利要求1所述的树脂,其特征在于,

所述高分子链间的键接并非仅所述高分子链的末端彼此的键接。

33. 根据权利要求32所述的树脂,其特征在于,

所述高分子链间的键接包含在一个高分子的末端键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中

的一者与在另一个高分子的主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者之间的键接。

34. 根据权利要求32所述的树脂,其特征在於,

高分子链间的键接包含在一个高分子的主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者与在另一个高分子的主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者之间的键接。

35. 根据权利要求1所述的树脂,其特征在於,

高分子链间的键接包含高分子链的末端彼此的键接。

36. 根据权利要求2~35中任一项所述的树脂,其特征在於,

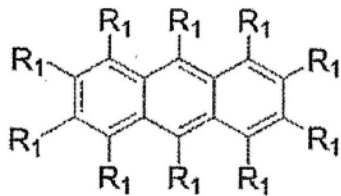
所述共轭双烯结构具备蒽骨架、呋喃骨架或者苯乙烯基骨架。

37. 根据权利要求2~36中任一项所述的树脂,其特征在於,

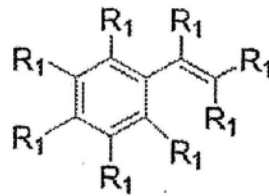
所述共轭双烯结构为选自从二羟基蒽、蒽二甲酸、9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苯基)蒽、9-(3-甲基-4-羟基苄基)-10-(3-甲基-4-羟基苯基)蒽、9-(4-羟基苯基)蒽、9-(3-甲基-4-羟基苯基)蒽、9,10-双(4-羟基苯基)蒽、9,10-双(3-甲基-4-羟基苯基)蒽、羟基蒽、1,4-二羟基蒽、蒽甲酸、2-(2-呋喃基甲基)对苯二酚、呋喃二甲酸和异丁香酚衍生的基团中的至少1个。

38. 根据权利要求2~37中任一项所述的树脂,其特征在於,

所述共轭双烯结构或所述共轭双烯基团包含下述通式(DE1)和通式(DE2)所示的结构中的至少任一结构,



(DE1)



(DE2)

在所述通式(DE1)和通式(DE2)中,

R_1 各自独立地为

单键、

与其他骨架的键接基团、

氢原子、

碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、

成环碳数6以上且12以下的芳香族烃基、或

碳数1以上且10以下的烷氧基,

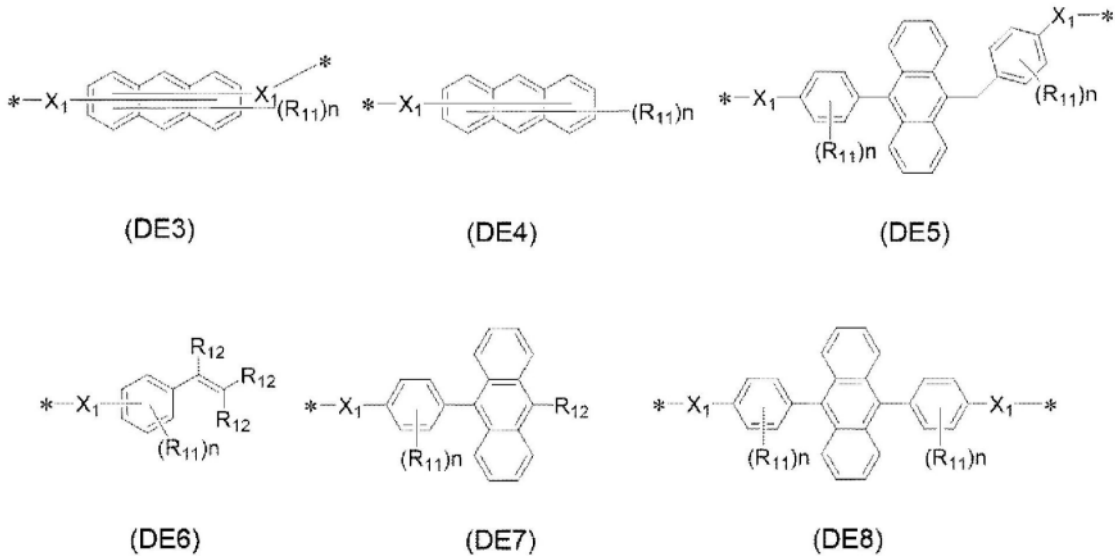
R_1 之中的1个或2个为单键、或与其他骨架的连接基团,

作为该连接基团的 R_1 为包含选自由碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子和硼原子组成的组中的至少任一个原子且构成连接基团的原子彼此的键合方式均由共价键构成的基团,

任选形成多个 R_1 连接而成的环状结构,该环状结构包括芳香族环和杂环。

39. 根据权利要求38所述的树脂,其特征在于,

所述共轭双烯结构或所述共轭双烯基团包含下述通式 (DE3) ~ 通式 (DE8) 所示的结构中的至少任一结构,



在所述通式 (DE3) ~ 通式 (DE8) 中,

X_1 各自独立地为

-0-

-(C=O)-0-

-0-(C=O)-0-

-0-(C=O)-、或

-S-

R_{11} 各自独立地为

氢原子、

碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、

成环碳数6以上且12以下的芳香族烃基、或

碳数1以上且10以下的烷氧基、

任选形成多个 R_{11} 连接而成的环状结构,该环状结构包括芳香族环和杂环,

R_{12} 各自独立地为

氢原子、

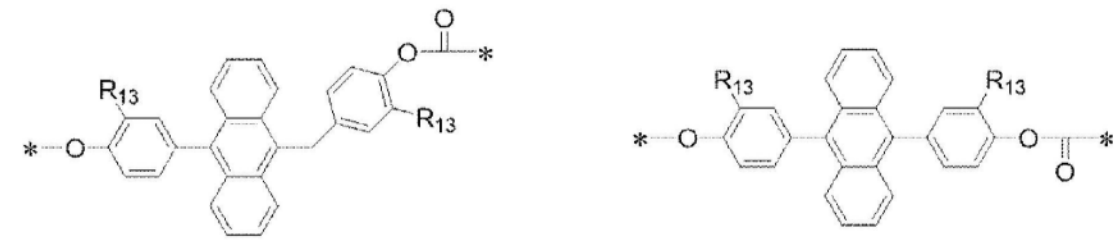
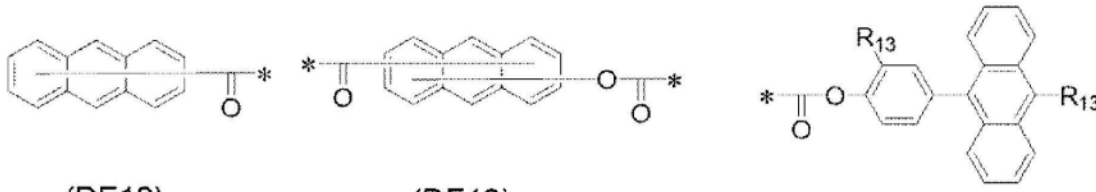
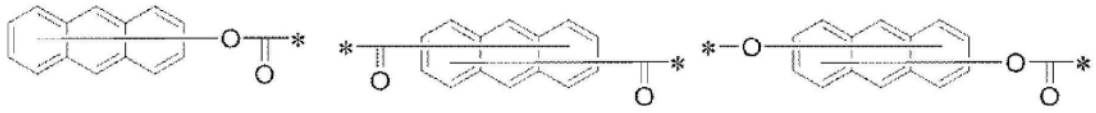
碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、或

碳数6以上且12以下的芳香族烃基、

n 表示0、或以可取代的数量作为上限的自然数。

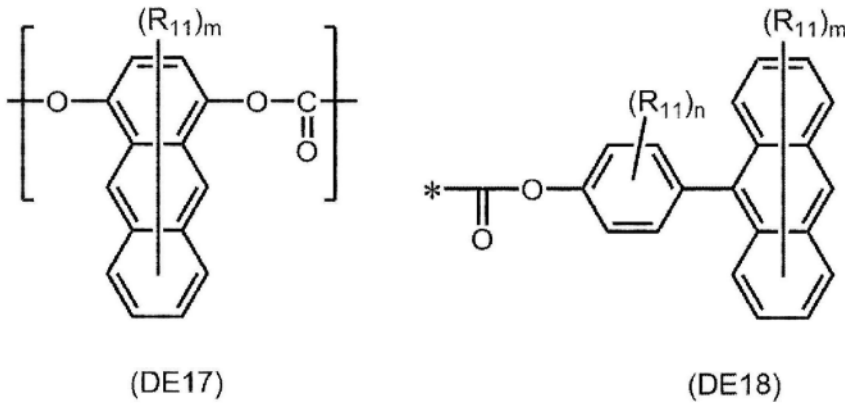
40. 根据权利要求39所述的树脂,其特征在于,

所述共轭双烯结构或所述共轭双烯基团包含下述通式 (DE9) ~ 通式 (DE16) 所示的结构中的至少任一结构,



在所述通式 (DE9) ~ 通式 (DE16) 中,
 R_{13} 各自独立地为
 氢原子、
 碳数1以上且12以下的脂肪族烷基、或
 碳数6以上且12以下的芳香族烷基。

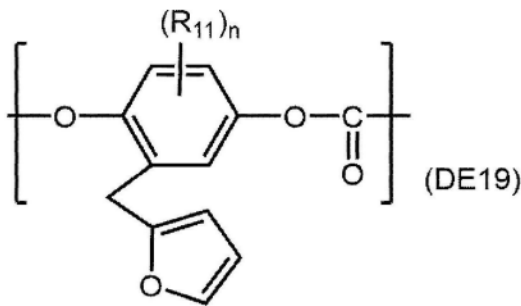
41. 根据权利要求38所述的树脂,其特征在于,
 所述共轭双烯结构或所述共轭双烯基团包含下述通式 (DE17) 和通式 (DE18) 所示的结
 构中的至少任一结构,



在所述通式 (DE17) 和通式 (DE18) 中,
 R_{11} 各自独立地为

碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、
成环碳数6以上且12以下的芳香族烃基、或
碳数1以上且10以下的烷氧基，
任选形成多个 R_{11} 连接而成的环状结构，该环状结构包括芳香族环和杂环，
在所述通式 (DE17) 中，
 m 表示0以上且8以下的整数，
在所述通式 (DE18) 中，
 n 表示0以上且4以下的整数，
 m 表示0以上且9以下的整数。

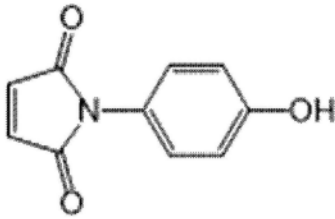
42. 根据权利要求2~41中任一项所述的树脂，其特征在于，
所述共轭双烯结构或所述共轭双烯基团包含下述通式 (DE19) 所示的结构中的至少任一结构，



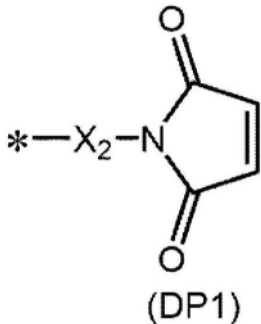
在所述通式 (DE19) 中，
 R_{11} 各自独立地为
碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、
成环碳数6以上且12以下的芳香族烃基、或
碳数1以上且10以下的烷氧基，
任选形成多个 R_{11} 连接而成的环状结构，该环状结构包括芳香族环和杂环，
 n 为0以上且3以下的整数。

43. 根据权利要求2~42中任一项所述的树脂，其特征在于，
所述亲双烯体基团或亲双烯体结构具备马来酰亚胺骨架。

44. 根据权利要求2~43中任一项所述的树脂，其特征在于，
所述亲双烯体基团或亲双烯体结构为选自4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷、双酚A二苯基醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯、具有4,4'-亚甲基二苯胺的二苯基甲烷-4,4'-双马来酰亚胺聚合物、 N,N' -(2,2'-二乙基-6,6'-二亚甲基二亚苯基)双马来酰亚胺、 N,N' -(4-甲基间亚苯基)双马来酰亚胺、 N,N' -间亚苯基二马来酰亚胺、 N,N' -间亚苯基双马来酰亚胺、多苯基甲烷双马来酰亚胺、 N -苯基马来酰亚胺、以及具备利用下述化合物将分子末端封端的结构的PC类中的至少1种，



45. 根据权利要求2~44中任一项所述的树脂,其特征在于,
所述亲双烯体结构或所述亲双烯体基团包含下述通式(DP1)所示的结构,



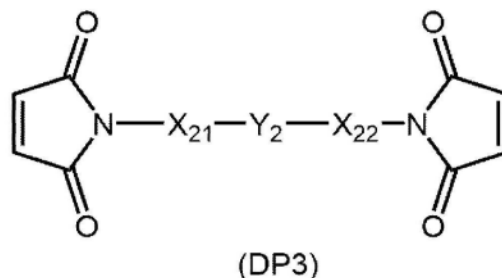
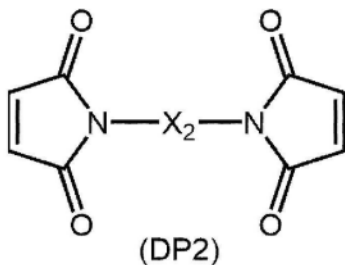
在所述通式(DP1)中,

X_2 为单键、或与其他骨架的连接基团,

作为该连接基团的 X_2 为包含选自自由碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子和硼原子组成的组中的至少任一个原子且构成连接基团的原子彼此的键合方式均由共价键构成的基团。

46. 根据权利要求45所述的树脂,其特征在于,

所述亲双烯体结构或所述亲双烯体基团包含于下述通式(DP2)和通式(DP3)所示的结构中的至少任一结构中,

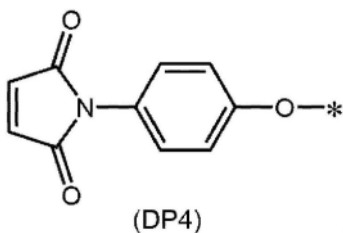


所述通式(DP2)中的 X_2 、以及所述通式(DP3)中的 X_{21} 和 X_{22} 各自独立地与所述通式(DP1)中的 X_2 含义相同,

所述通式(DP3)中的 Y_2 为包含芳香族聚碳酸酯骨架或聚芳酯骨架的基团。

47. 根据权利要求45或46所述的树脂,其特征在于,

所述亲双烯体结构或所述亲双烯体基团包含下述通式(DP4)所示的结构,

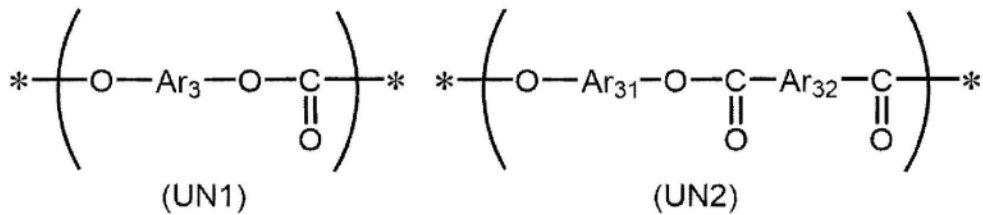


48. 根据权利要求2~47中任一项所述的树脂,其特征在于,
所述共轭双烯相对于所述亲双烯体的摩尔比、即共轭双烯/亲双烯体为0.01以上且100以下。

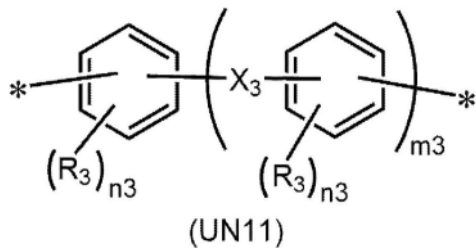
49. 根据权利要求2~48中任一项所述的树脂,其特征在于,
所述共轭双烯相对于所述亲双烯体的摩尔比、即共轭双烯/亲双烯体为0.1以上且10以下。

50. 根据权利要求2~49中任一项所述的树脂,其特征在于,
所述共轭双烯相对于所述亲双烯体的摩尔比、即共轭双烯/亲双烯体为0.2以上且5以下。

51. 根据权利要求1~50中任一项所述的树脂,其特征在于,
包含下述通式 (UN1) 和通式 (UN2) 所示的结构中的至少任一结构,



在所述通式 (UN1) 和通式 (UN2) 中, Ar_3 、 Ar_{31} 和 Ar_{32} 各自独立地为下述通式 (UN11) 所示的基团,



在所述通式 (UN11) 中,

m_3 为0、1或2,

n_3 为4,

多个 R_3 各自独立地为

氢原子、

卤素原子、

碳数1以上且10以下的烷基、

成环碳数6以上且12以下的芳基、或

碳数1以上且10以下的氟代烷基,

X_3 各自独立地为选自由

单键、

$-\text{C}(\text{R}_{31})_2-$ 、

$-\text{O}-$ 、

$-\text{S}-$ 、

$-\text{SO}-$ 、

$-\text{SO}_2-$ 、

-N(-R₃₂)-、

-P(-R₃₃)-、

-P=O(-R₃₄)-、

羰基、

酯基、

酰胺基、

碳数2以上且20以下的烷撑基、

碳数2以上且20以下的烷叉基、

成环碳数3以上且20以下的环烷撑基、

成环碳数3以上且20以下的环烷叉基、

成环碳数6以上且20以下的亚芳基、

成环碳数4以上且20以下的双环烷烃二基、

成环碳数5以上且20以下的三环烷烃二基、

成环碳数4以上且20以下的双环烷叉基、和

成环碳数5以上且20以下的三环烷叉基组成的组中的1种或2种以上所构成的基团，

R₃₁ ~ R₃₄各自独立地为

氢原子、

卤素原子、

碳数1以上且10以下的烷基、

成环碳数6以上且12以下的芳基、或

碳数1以上且10以下的氟代烷基。

52. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,

所述通式 (UN11) 中, R₃ 表示的卤素原子、或者 X₃ 的 R₃₁ ~ R₃₄ 表示的卤素原子为选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中的至少1个。

53. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,

通式 (UN11) 中, R₃ 表示的或者 X₃ 的 R₃₁ ~ R₃₄ 表示的碳数1以上且10以下的烷基为选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、异己基、仲己基、叔己基、异庚基、仲庚基、叔庚基、异辛基、仲辛基、叔辛基、异壬基、仲壬基、叔壬基、异癸基、仲癸基和叔癸基中的至少一个基团。

54. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,

所述通式 (UN11) 中, R₃ 表示的或者 X₃ 的 R₃₁ ~ R₃₄ 表示的成环碳数6以上且12以下的芳基为选自苯基、萘基和联苯基中的至少任一个基团。

55. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,

所述通式 (UN11) 中, R₃ 表示的或者 X₃ 的 R₃₁ ~ R₃₄ 表示的碳数1以上且10以下的氟代烷基为在选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、异己基、仲己基、叔己基、异庚基、仲庚基、叔庚基、异辛基、仲辛基、叔辛基、异壬基、仲壬基、叔壬基、异癸基、仲癸基和叔癸基中的至少一个烷基中碳原子具备的至少1个氢原子被氟原子取代而成的烷基。

56. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,
所述通式 (UN11) 中, X_3 表示的碳数2以上且20以下的烷撑基为选自乙撑基、丙撑基、异丙撑基、丁撑基、己撑基、辛撑基和癸撑基中的至少1个基团。
57. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,
所述通式 (UN11) 中, X_3 表示的碳数2以上且20以下的烷叉基为选自乙叉基、丙叉基、丁叉基、己叉基、辛叉基、癸叉基、十五烷叉基、二十烷叉基中的至少1个基团。
58. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,
所述通式 (UN11) 中, X_3 表示的碳数3以上且20以下的环烷撑基为选自环丙撑基、环丁撑基、环己撑基、环辛撑基、环癸撑基、环十五烷撑基和环二十烷撑基中的至少1个基团。
59. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,
所述通式 (UN11) 中, X_3 表示的碳数3以上且20以下的环烷叉基为选自环丙叉基、环丁叉基、环己叉基、环辛叉基、环癸叉基、环十二烷叉基、环十五烷叉基和环二十烷叉基中的至少1个基团。
60. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,
所述通式 (UN11) 中, X_3 表示的成环碳数6以上且20以下的亚芳基为选自亚苯基、亚萘基和亚联苯基中的至少1个基团。
61. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,
所述通式 (UN11) 中, X_3 表示的成环碳数4以上且20以下的双环烷烃二基为选自三环癸烷二基和金刚烷二基中的至少1个基团。
62. 根据权利要求51所述的树脂,其特征在于,
所述通式 (UN11) 中, X_3 表示的成环碳数5以上且20以下的三环烷叉基为选自金刚烷叉基和三环癸烷叉基中的至少1个基团。
63. 一种树脂前体组合物,其特征在于,
其能够通过交联反应制备权利要求1~62任一项所述的树脂。
64. 根据权利要求63所述的树脂前体组合物,其特征在于,
组合包含在结构中具有具备狄尔斯-阿尔德反应性的共轭双烯和亲双烯体中的至少1种的高分子、和具备各自的对应方的基团的交联剂或高分子。
65. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,
相对于具备共轭双烯和亲双烯体中的至少任一个狄尔斯-阿尔德反应性基团的组合物的合计量,以共轭双烯的合计摩尔量和亲双烯体基团的合计摩尔量之中较少一方的摩尔量计算的官能团浓度为0.01mmol/g以上且10mmol/g以下。
66. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,
相对于具备共轭双烯和亲双烯体中的至少任一个狄尔斯-阿尔德反应性基团的组合物的合计量,以共轭双烯的合计摩尔量和亲双烯体基团的合计摩尔量之中较少一方的摩尔量计算的官能团浓度为0.03mmol/g以上且7mmol/g以下。
67. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,
相对于具备共轭双烯和亲双烯体中的至少任一个狄尔斯-阿尔德反应性基团的组合物的合计量,以共轭双烯的合计摩尔量和亲双烯体基团的合计摩尔量之中较少一方的摩尔量计算的官能团浓度为0.3mmol/g以上且5mmol/g以下。

68. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物, 其特征在于, 含有以下的 (b1) ~ (b4) 中的至少任一组成分,

(b1) 在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子、与2官能以上的具备亲双烯体基团的化合物;

(b2) 在分子链具备2个以上亲双烯体结构的高分子、与2官能以上的具备共轭双烯基团的化合物;

(b3) 在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子、与在分子链具备2个以上亲双烯体结构的高分子;

(b4) 在一条分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构、每一条分子链的所述共轭双烯结构和所述亲双烯体结构的平均个数各自为1以上的高分子。

69. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物, 其特征在于, 含有下述 (b1-1) 的成分,

(b1-1)

在分子链的主链具有2个以上共轭双烯结构的高分子和2官能以上的具有亲双烯体基团的化合物。

70. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物, 其特征在于, 含有以下的 (b3-1) ~ (b3-8) 的至少任一组成分,

(b3-1)

具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、和

在分子链具有超过2个的共轭双烯结构的高分子;

(b3-2)

具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、和

在分子链具有超过2个的共轭双烯结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构且在主链内还具有1个以上该共轭双烯结构的高分子;

(b3-3)

具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、和

在分子链具有超过2个的共轭双烯结构并且在该分子链的一个末端具有1个该共轭双烯结构、在另一个末端不具有该共轭双烯结构且在主链内具有2个以上该共轭双烯结构的高分子;

(b3-4)

具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、和

在分子链的两末端不具有共轭双烯结构且在主链内具有超过2个的共轭双烯结构的高分子;

(b3-5)

具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构

的高分子、和

在分子链具有超过2个的亲双烯体结构的高分子；

(b3-6)

具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、和

在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个亲双烯体结构且在主链内还具有1个以上亲双烯体结构的高分子；

(b3-7)

具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、和

在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的一个末端具有1个亲双烯体结构、在另一个末端不具有亲双烯体结构且在主链内具有2个以上亲双烯体结构的高分子；

(b3-8)

具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、和

在分子链的两末端不具有亲双烯体结构且在主链内具有超过2个的亲双烯体结构的高分子。

71. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,

所述树脂前体组合物含有的高分子在分子链的末端不具备2个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。

72. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,

含有所述 (b1) 的成分,

在分子链具有2个以上共轭双烯结构的高分子中,

在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构。

73. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,

含有所述 (b1) 的成分,

在分子链具有2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的末端未键接有共轭双烯结构。

74. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,

含有所述 (b2) 的成分,

在分子链具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有亲双烯体结构。

75. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,

含有所述 (b2) 的成分,

在分子链具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的末端未键接有亲双烯体结构。

76. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,

含有所述 (b3) 的成分,

在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构,并且

在分子链具备2个以上亲双烯体结构的高分子是具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、或者

在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个亲双烯体结构且在主链内还具有1个以上亲双烯体结构的高分子。

77. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,
含有所述 (b3) 的成分,

在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子和在分子链具备2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的末端未键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构。

78. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,

所述树脂前体组合物含有的高分子在分子链的主链中具备1个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。

79. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,
含有所述 (b1) 的成分,

在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的主链键接有1个以上共轭双烯结构。

80. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,
含有所述 (b1) 的成分,

在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的主链键接有所有的共轭双烯结构。

81. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,

含有所述 (b2) 的成分,在分子链具备2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的主链键接有1个以上亲双烯体结构。

82. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,

含有所述 (b2) 的成分,在具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的主链键接有所有的亲双烯体结构。

83. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,
含有所述 (b3) 的成分,

在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的主链键接有1个以上共轭双烯结构,并且

在分子链具备2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的主链键接有1个以上亲双烯体结构。

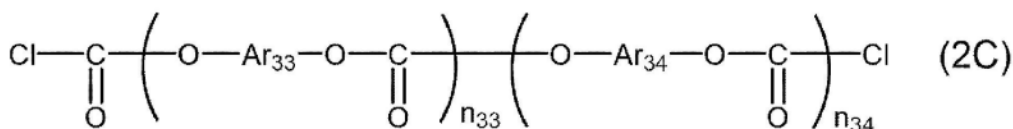
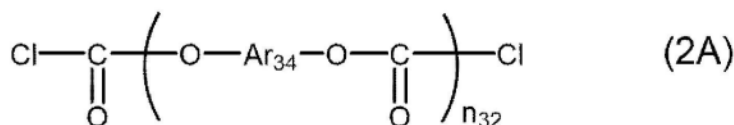
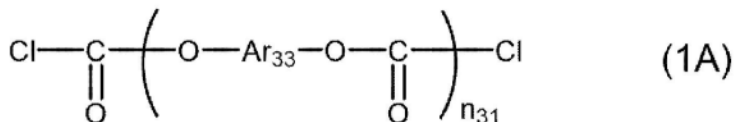
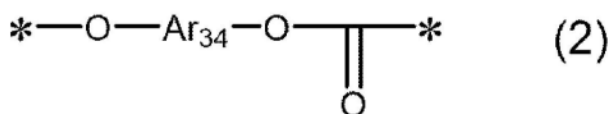
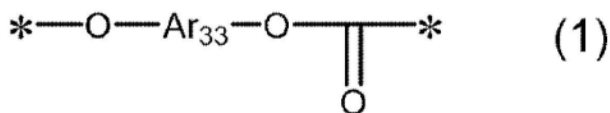
84. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,
含有所述 (b3) 的成分,

在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的主链键接有所有的共轭双烯结构,并且

在分子链具备2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的主链键接有所有的亲双烯体结构。

85. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,在
高分子链的主链键接有共轭双烯结构或亲双烯体结构,共轭双烯结构或亲双烯体结构直接键接于高分子链的主链。
86. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,在
高分子链的主链键接有共轭双烯结构或亲双烯体结构,共轭双烯结构或亲双烯体结构经由其它基团而键接于高分子链的主链。
87. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,所述树脂前体组合物含有的高分子在
高分子链的末端不具备2个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。
88. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,含有所述 (b4) 的成分,
在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的所述高分子为下述 (b4-1)、(b4-2) 或者 (b4-3) 的高分子,
(b4-1) 在
高分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构的高分子;
(b4-2) 在
高分子链的一个末端键接共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者、在
高分子链的另一个末端共轭双烯结构和亲双烯体结构均未键接、在
高分子链的主链键接至少1个的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者的高分子;
(b4-3) 在
高分子链的末端未键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构的高分子。
89. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,所述树脂前体组合物含有的高分子在
高分子链的主链具备1个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。
90. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,含有所述 (b4) 的成分,
在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的所述高分子中,在
高分子链的主链键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构的任一个以上。
91. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,含有所述 (b4) 的成分,
在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的所述高分子中,在
高分子链的主链键接有所有的共轭双烯结构和亲双烯体结构。
92. 根据权利要求68所述的树脂前体组合物,其特征在于,含有所述 (b4) 的成分,
在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的所述高分子为下述 (b4-4) 的高分子,
(b4-4) 在
高分子链的两末端每个末端分别键接有1个亲双烯体结构且在
高分子链的主链键接有至少1个共轭双烯结构的高分子。
93. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,在
高分子链的主链键接有共轭双烯结构或亲双烯体结构,共轭双烯结构或亲双烯体结构直接键接于
高分子链的主链。

94. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,
在分子链的主链键接有共轭双烯结构或亲双烯体结构,
共轭双烯结构或亲双烯体结构经由其它基团而键接于分子链的主链。
95. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,
使用所述树脂前体组合物时所形成的树脂中的分子链间的键接并非仅分子链的
末端彼此的键接。
96. 根据权利要求95所述的树脂前体组合物,其特征在于,
使用所述树脂前体组合物时所形成的树脂中的分子链间的键接具备在一个分子的
末端键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者与在另一个分子的主链键接的共
轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者之间的键接。
97. 根据权利要求95所述的树脂前体组合物,其特征在于,
使用所述树脂前体组合物时所形成的树脂中的分子链间的键接具备在一个分子的
主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者与在另一个分子的主链键接的共
轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者之间的键接。
98. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,
使用树脂前体组合物时所形成的树脂中的分子链间的键接包含分子链的末端彼
此的键接。
99. 根据权利要求63或64所述的树脂前体组合物,其特征在于,
所述树脂前体组合物含有在分子链具备2个以上共轭双烯结构的聚碳酸酯聚合物,
所述聚碳酸酯聚合物是具有仅有下述通式(1)所示的重复单元A的重复单元的PC聚合
物、或者至少具有选自下述通式(1)所示的重复单元A和下述通式(2)所示的重复单元B中的
重复单元,并且以下述通式(1A)表示的双氯甲酸酯低聚物、下述通式(2A)所示的双氯甲酸
酯低聚物和下述通式(2C)所示的双氯甲酸酯低聚物中的至少任一者作为原料而得到,



所述通式(1)和通式(1A)中,Ar₃₃为选自由所述通式(DE3)、通式(DE5)、和通式(DE8)所示的基团组成的组中的至少任一基团,n₃₁表示平均聚合单元数,另外,平均聚合单元数n₃₁为1.0以上且10以下,

所述通式(2)和通式(2A)中,Ar₃₄为所述通式(UN11)所示的基团,n₃₂表示平均聚合单元数,另外,平均聚合单元数n₃₂为1.0以上且10以下,

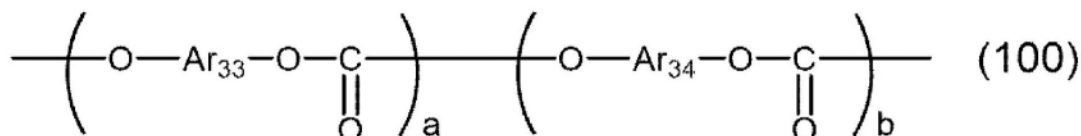
所述通式(2C)中,Ar₃₃为选自由所述通式(DE3)、通式(DE5)和通式(DE8)所示的基团组成的组中的至少任一基团,Ar₃₄为所述通式(UN11)所示的基团,另外,n₃₃和n₃₄各自表示平均聚合单元数,另外,平均聚合单元数n₃₃和n₃₄的合计为1.0以上且10以下,

*表示键接位置,

需要说明的是,Ar₃₃和Ar₃₄相互不同,所述通式(2C)中,各重复单元不必连续。

100. 根据权利要求99所述的树脂前体组合物,其特征在于,

具有仅有所述通式(1)所示的重复单元A的重复单元的聚碳酸酯聚合物和具有所述通式(1)所示的重复单元A和所述通式(2)所示的重复单元B的聚碳酸酯聚合物由下述通式(100)表示,



在所述通式(100)中,a表示所述重复单元A的摩尔共聚比,b表示所述重复单元B的摩尔共聚比,

a为[Ar₃₃]/([Ar₃₃]+[Ar₃₄]),b为[Ar₃₄]/([Ar₃₃]+[Ar₃₄]),也包括b为0的情况,[Ar₃₃]表示聚碳酸酯聚合物中的包含Ar₃₃所示的基团的重复单元A的摩尔量,[Ar₃₄]表示聚碳酸酯聚合物中的包含Ar₃₄所示的基团的重复单元B的摩尔量。

101. 根据权利要求100所述的树脂前体组合物,其特征在于,
所述通式(100)所示的聚碳酸酯聚合物为嵌段共聚物、交替共聚物和无规共聚物中的任一种。

102. 一种涂布液组合物,其特征在于,其包含权利要求63~101所述的树脂前体组合物和有机溶剂。

103. 一种电子照相感光体,其特征在于,在最外层包含权利要求1~62中任一项所述的树脂。

104. 一种电子照相感光体的制造方法,其特征在于,其具备:
将权利要求102所述的涂布液组合物利用湿式成形法涂布于导电性基体的工序、
通过进行加热将所述涂布液组合物中的有机溶剂除去的工序、和
通过与所述将有机溶剂除去的工序中的加热同时、或者之后继续进行加热,使所述涂布液组合物中的树脂前体组合物进行交联反应的工序。

105. 一种成形物,其特征在于,其包含权利要求1~62中任一项所述的树脂。

106. 一种电子器件,其特征在于,其包含权利要求1~62中任一项所述的树脂。

树脂、树脂前体组合物、涂布液组合物、电子照相感光体、成形物、电子器件和电子照相感光体的制造方法

[0001] 本申请是申请日为2021年04月01日,申请号为202180025969.2,发明名称为“树脂、树脂前体组合物、涂布液组合物、电子照相感光体、成形物、电子器件和电子照相感光体的制造方法”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及树脂、树脂前体组合物、涂布液组合物、电子照相感光体、成形物、电子器件和电子照相感光体的制造方法。

背景技术

[0003] 聚碳酸酯树脂由于机械性能、热性质、电性质优异,因而一直以来在各种各样的产业领域中被用于成形品的原材料。近年来,聚碳酸酯树脂在还一并利用其光学性质等的功能性产品的领域中也获得很多应用。并且,随着这样的用途领域的扩大,对聚碳酸酯树脂的需求性能也多样化,不仅限于以往以来所使用的聚碳酸酯树脂,也提出了具有各种各样化学结构的聚碳酸酯树脂。

[0004] 作为功能性产品的一例,有将聚碳酸酯树脂用作电荷产生材料、电荷传输材料之类功能性材料的粘结剂树脂的有机电子照相感光体。

[0005] 对于该有机电子照相感光体,要求与所应用的电子照相过程相应地具备规定的灵敏度、电特性、光学特性。电子照相感光体在其感光层的表面重复进行电晕带电、调色剂显影、向纸转印和清洁处理等操作,因此在进行这些操作时被施加电性或机械性的外力。因此,为了长期地维持电子照相的画质,对于设置于电子照相感光体的表面的感光层,要求针对这些外力的耐久性。另外,有机电子照相感光体通常利用将粘结剂树脂与功能性材料一起溶于有机溶剂并在导电性基板等上流延成膜的方法来进行制造,因此要求在有机溶剂中的溶解性·稳定性。

[0006] 以往,作为感光体用粘结剂树脂,一直以来使用以2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷等作为原料的聚碳酸酯树脂,但是,在耐久性方面未能够充分令人满意。作为耐久性的改善方案之一,考虑使感光层的耐磨耗性提高。作为用于使感光层的耐磨耗性提高的有效技术,已知对聚碳酸酯进行交联的技术。

[0007] 在专利文献1记载的树脂中,公开了使用自由基引发剂对具备烯丙基的PC进行交联的技术,得到了相较于双酚A型聚碳酸酯树脂,机械强度(拉伸强度等)更良好的结果。

[0008] 另外,专利文献2记载了在聚碳酸酯共聚物中利用环氧基等离子机制进行了交联的树脂。此外,专利文献3记载了一种交联技术,其基于使具备双键的聚碳酸酯与具备多个硅-氢键的化合物在铂催化剂存在下进行反应从而形成的交联、以及通过使具备双键的聚碳酸酯与在硅原子上具备烷氧基和氢的化合物在铂催化剂存在下进行反应之后进行水解和缩合反应。

[0009] 另外,专利文献4公开了一种交联技术,其基于对于具有烯丙基的聚碳酸酯,在加

热至120℃~260℃的状态下照射电子射线。

[0010] 专利文献5公开了一种方法,其中,通过使用特定结构的三芳基胺和不具备三芳基胺结构的自由基聚合性化合物在无催化剂下进行加热使之与具备烯丙基的聚碳酸酯进行交联。

[0011] 专利文献6报道了利用双马来酰亚胺对在脂肪族-芳香族聚酯的末端具备萸骨架的树脂进行了链长伸长后的树脂。

[0012] 另外,专利文献7公开了一种交联树脂,其是通过具备呋喃结构的脂肪族聚酯、聚酰胺或聚脲与多官能马来酰亚胺的反应而形成的。

[0013] 专利文献8公开了一种固化性组合物,其在萸骨架中导入丙烯酰基等聚合性官能团,由此在该官能团的部分进行交联反应。

[0014] 非专利文献1公开了利用2官能的马来酰亚胺化合物对在脂肪族-芳香族聚酯的一部分中导入了萸二甲酸骨架的树脂进行了交联后的树脂。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开平10-77338号公报

[0018] 专利文献2:日本特开平9-319102号公报

[0019] 专利文献3:日本特开2000-44668号公报

[0020] 专利文献4:日本特开2007-314719号公报

[0021] 专利文献5:日本特开2010-72019号公报

[0022] 专利文献6:日本特开2003-286347号公报

[0023] 专利文献7:美国专利第3435003号说明书

[0024] 专利文献8:日本特开2012-224569号公报

[0025] 非专利文献

[0026] 非专利文献1:Macromolecules 1999,32,5786~5792

发明内容

[0027] 发明要解决的问题

[0028] 然而,在专利文献1记载的聚碳酸酯树脂中,存在由于使用自由基引发剂而使电荷传输物质(CTM)发生变性,或者由于所添加的引发剂残留于感光体而在用作感光体时残留电位上升的问题。

[0029] 另外,在专利文献2记载的聚碳酸酯中,引发反应使用具有氨基等亲核性基团的化合物、或羧酸酐基等酸性基团,因此,存在CTM变性或者由于所添加的化合物残留于感光体而在用作感光体时残留电位上升的问题。另外,没有确认所公开的树脂发生了交联的记载,所公开的物性提高的效果是否源自交联结构也是不明确的。

[0030] 另外,在专利文献3记载的聚碳酸酯中,由于使用铂催化剂,因此存在CTM变性或者由于所添加的催化剂残留于感光体而在用作感光体时残留电位上升的问题。另外,难以进行涂布液中的反应抑制,存在涂布液保管中粘度上升或者发生凝胶化等问题。

[0031] 另外,在专利文献4记载的聚碳酸酯中,存在在照射电子射线时CTM变性、在用作感光体时残留电位上升的问题。

[0032] 由上文可见,也有不包含成为电特性恶化原因的自由基引发剂、或反应催化剂并且不使用使CTM变性的UV和电子射线等而得到交联聚碳酸酯和交联聚芳酯的例子。

[0033] 作为这样的例子,专利文献5中报道了一种技术,其使用自由基聚合活性高、无需使用引发剂或UV的照射仅进行加热即发生自由基聚合的单体,其中共存有具备烯丙基的聚碳酸酯。然而,据认为由于使用了没有引发剂或光照射也发生自由基聚合的单体,因而主要生成仅该聚合性单体的聚合物,相对而言自由基聚合活性低的具备烯丙基的聚碳酸酯与该聚合性单体的反应概率低。因此,据认为所得到的组合物不具备聚合物的致密三维网状结构,聚碳酸酯树脂与自由基聚合单体的交联聚合物各自分别存在,成为仅其一部分发生了键接的组合物。并且,通常由作为低分子存在的电荷传输物质通过高分子量化由此得到的物性提高的效果是决定性的,而因聚碳酸酯部分发生交联由此得到的物性提高不充分。另外,由于使用了没有引发剂也进行自由基聚合的高活性化合物,因此,在涂布液组合物的阶段中难以抑制聚合的进行,存在涂布液保管中的粘度上升、凝胶化等问题。

[0034] 作为可满足这些要求的交联技术,在专利文献6中,作为使用聚碳酸酯以外的树脂的例子,公开了一种直链高分子,其通过基于狄尔斯-阿尔德反应的脂肪族-芳香族聚酯的分子量伸长反应而获得。然而,专利文献6记载的发明目的是一种具有以下特征的技术,其利用由狄尔斯-阿尔德反应所形成的键接在高温下离解的逆狄尔斯-阿尔德反应,在高温下由于低粘度化而使熔融粘度下降从而热成形性提高,在实际使用的温度范围中分子量增大由此机械物性提高,并且由于具有直链结构而保持可溶性。并且,该目的与意在通过导入交联结构来提高耐溶剂性或提高机械强度的本发明目的不同。另外,专利文献6没有记载和教导将该专利文献6记载的技术应用于芳香族聚碳酸酯或全芳香族聚酯。

[0035] 另外,专利文献7记载了利用狄尔斯-阿尔德反应对脂肪族聚酯、聚酰胺、或聚脲进行交联的例子。然而,这些例子的目的在于,通过对柔软的脂肪族树脂进行交联由此赋予耐溶剂性、以及得到能够应用于作为使用目的的隔膜密封或粘接剂的弹性体。并且,这些例子的技术构思与通过交联使机械强度高的芳香族聚碳酸酯或全芳香族聚酯进一步高强度化的本发明的构思不同。另外,专利文献7没有记载和教导将该专利文献7记载的技术应用于芳香族聚碳酸酯或全芳香族聚酯。

[0036] 非专利文献1中记载了在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中导入蒽二甲酸骨架,利用2官能的马来酰亚胺化合物进行交联的例子。该例子的目的在通过加热交联使机械物性提高方面与本发明目的类似,但是非专利文献1没有记载和教导应用于聚碳酸酯或聚芳酯的例子。另外,若考虑用于电子照相感光体用途,则PET通常在用作涂布溶剂的THF等有机溶剂中的溶解性低,并且与三芳基胺等电荷传输物质的相容性差,不能用于该用途。

[0037] 专利文献8公开了在蒽骨架中导入丙烯酰基等聚合性官能团,在该官能团的部分进行交联反应的例子。然而,专利文献8没有记载和教导将蒽部分用于交联反应。此外,专利文献8记载的发明的目的是保留蒽骨架的功能,而应用通过反应使蒽骨架消失的狄尔斯-阿尔德反应的本发明的技术与该目的相悖。

[0038] 本发明的第一目的是提供一种具备新型结构的芳香族聚碳酸酯和聚芳酯中的至少任一种树脂,其在存在多种聚合性成分的情况下实质上不包含仅单一成分的聚合物,其能够在不包含成为电特性恶化原因的自由基引发剂或反应催化剂等且不使用使电荷传输物质(CTM)变性的UV或电子射线等的条件下进行制造。本发明的第二目的是提供具备通过

在涂布液组合物的阶段中不易发生反应由此特性变化少的特征的树脂前体组合物、和涂布液组合物。另外,本发明的第三目的是通过包含上述树脂,由此提供耐溶剂性和耐磨耗性优异、不易发生机械性劣化、残留电位不发生恶化的电子照相感光体。

[0039] 用于解决问题的手段

[0040] 根据本发明的一个方案,提供一种树脂,其特征在于,其是选自由芳香族聚碳酸酯和聚芳酯组成的组中的至少1种树脂,上述树脂具有通过狄尔斯-阿尔德反应而形成的高分子链间的键接。

[0041] 根据本发明的一个方案,提供一种树脂前体组合物,其特征在于,能够通过交联反应制造上述的本发明的一个方案涉及的树脂。

[0042] 根据本发明的一个方案,提供一种涂布液组合物,其特征在于,包含上述的本发明的一个方案涉及的树脂前体组合物和有机溶剂。

[0043] 根据本发明的一个方案,提供一种电子照相感光体,其特征在于,在最外层包含上述的本发明的一个方案涉及的树脂。

[0044] 根据本发明的一个方案,提供一种电子照相感光体的制造方法,其特征在于,其具备:将上述的本发明的一个方案涉及的涂布液组合物利用湿式成形法涂布于导电性基体的工序;通过进行加热将上述涂布液组合物中的有机溶剂除去的工序;和,通过在与上述将有机溶剂除去的工序中的加热的同时、或之后继续进行加热,使上述涂布液组合物中的树脂前体组合物进行交联反应的工序。

[0045] 根据本发明的一个方案,提供一种成形物,其特征在于,其包含上述的本发明的一个方案涉及的树脂。

[0046] 根据本发明的一个方案,提供一种电子器件,其特征在于,其包含上述的本发明的一个方案涉及的树脂。

[0047] 根据本发明的一个方案,对于芳香族聚碳酸酯和聚芳酯中的至少任一种树脂而言,可以提供能够在不包含成为电特性恶化原因的自由基引发剂或反应催化剂等且不使用使电荷传输物质(CTM)变性的UV或电子射线等的条件下进行制造的实质上不包含聚合性成分的均聚物的具备新型结构的树脂。另外,根据本发明的一个方案,可以提供具备在涂布液组合物的阶段中不易发生反应由此特性变化少的特征的树脂前体组合物和涂布液组合物。另外,根据本发明的一个方案,通过包含上述树脂,可以提供耐溶剂性优异、耐磨耗性优异、不易发生机械性劣化、没有残留电位的恶化的电子照相感光体。

附图说明

[0048] 图1是表示在实施例2、以及比较例2和101中得到的试样的电子照相感光体特性的测定结果的曲线图。

[0049] 图2是表示在实施例3中得到的试样的由差示扫描量热计测定的测定结果的曲线图。

[0050] 图3是表示在实施例3和比较例3-1中得到的试样的激发荧光三维光谱测定中的测定结果的曲线图。

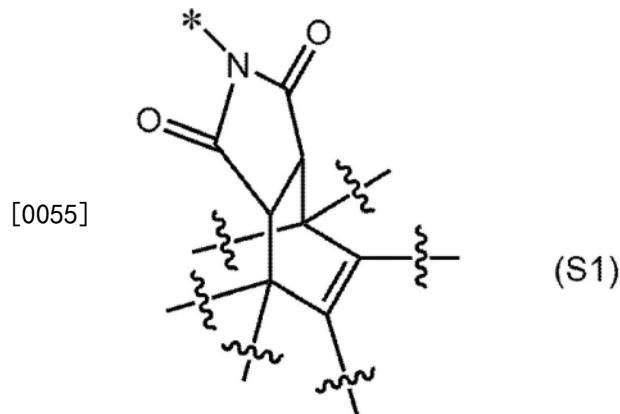
具体实施方式

[0051] [树脂]

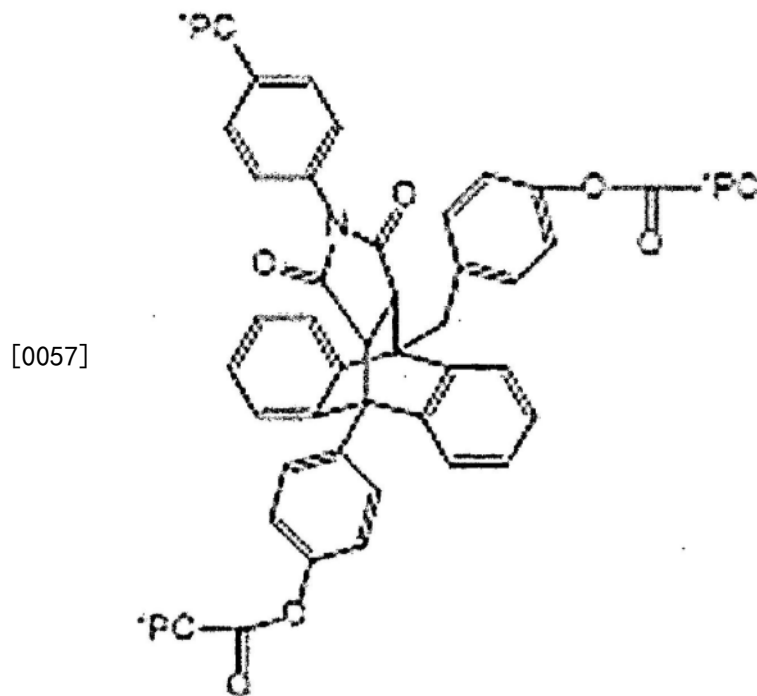
[0052] 本实施方式涉及的树脂是选自由芳香族聚碳酸酯和聚芳酯组成的组中的至少1种树脂。作为具体树脂,可以举出芳香族聚碳酸酯、聚芳酯、和芳香族聚碳酸酯-聚芳酯共聚物(以下也将它们仅称为“PC类”)。

[0053] 本实施方式涉及的树脂具有通过狄尔斯-阿尔德反应而形成的高分子链间的键接。另外,具有高分子链间的键接的树脂具有下述通式(S1)所示的结构。在下述通式(S1)中,*表示键接位置。另外,比波浪线更靠前的部分的结构没有特别限定,在比波浪线更靠前的部分的任一个部分具有至少1个键接位置。需要说明的是,比波浪线更靠前的部分可以形成连接而成的环状结构(包括芳香族环和杂环)。另外,芳香族环和杂环可以为三元环、四元环、五元环、六元环和七元环等中的任一个。此外,对高分子链间进行键接的交联部位的结构成为例如下述通式所示的键合方式。

[0054] 【化学式1】



[0056] 【化学式2】



[0058] 上述通式中,*PC表示PC类的高分子链。

[0059] 如此,本实施方式涉及的交联方式具备刚性的环状结构这一点是与形成直链状结构的通常的基于自由基反应的交联之间的不同点。据认为,通过具备环状结构,由此形成比直链状的交联更牢固的结构,成为机械强度比同等交联密度的直链状交联方式的树脂更进一步提高的一个原因。

[0060] 需要说明的是,本发明人等为了解决上述本发明的课题而反复进行深入研究,结果发现,利用狄尔斯-阿尔德反应进行交联的PC类其溶液稳定性优异,在现今的感光体制造过程温度下进行交联,所得到的交联树脂的耐磨耗性优异,未发现电特性的恶化。本发明是基于这样的见解而完成的。

[0061] 本实施方式涉及的树脂可以利用在结构中具有具备狄尔斯-阿尔德反应性的共轭双烯和亲双烯体中的至少1个的高分子与具有各自的对应方的基团的交联剂或高分子的组合进行交联反应而得到。

[0062] 本实施方式涉及的高分子链间的键接例如可以通过以下所示组合的反应来形成。

[0063] (i) 在具有2个以上共轭双烯结构的高分子、与2官能以上的具备亲双烯体基团的化合物的反应

[0064] (ii) 在具有2个以上亲双烯体结构的高分子、与2官能以上的具备共轭双烯基团的化合物的反应

[0065] (iii) 在具有2个以上共轭双烯结构的高分子、与在具有2个以上亲双烯体结构的高分子的反应

[0066] (iv) 在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构且每一条高分子链的上述共轭双烯结构和上述亲双烯体结构的平均个数各为1以上的高分子的反应

[0067] 本实施方式涉及的树脂中的高分子链间的键接例如可以为下述(i-1)的反应。

[0068] (i-1)

[0069] 在具有2个以上共轭双烯结构的高分子与2官能以上的具有亲双烯体基团的化合物的反应

[0070] 本实施方式涉及的树脂中的高分子链间的键接例如可以为下述(iii-1)~(iii-8)中的至少任一反应。

[0071] (iii-1)

[0072] 具有2个亲双烯体结构且在具有2个亲双烯体结构的高分子的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的反应

[0073] 在具有超过2个的共轭双烯结构的高分子的反应

[0074] (iii-2)

[0075] 具有2个亲双烯体结构且在具有2个亲双烯体结构的高分子的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的反应

[0076] 在具有超过2个的共轭双烯结构并且在具有2个亲双烯体结构的高分子的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构且在主链内还具有1个以上该共轭双烯结构的高分子的反应

[0077] (iii-3)

[0078] 具有2个亲双烯体结构且在具有2个亲双烯体结构的高分子的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的反应

[0079] 在具有超过2个的共轭双烯结构并且在具有2个亲双烯体结构的高分子的一个末端具有1个

该共轭双烯结构、在另一个末端不具有该共轭双烯结构且在主链内具有2个以上该共轭双烯结构的高分子的反应

[0080] (iii-4)

[0081] 具有2个亲双烯体结构且在高分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、与

[0082] 在分子链的两末端不具有共轭双烯结构且在主链内具有超过2个的共轭双烯结构的高分子的反应

[0083] (iii-5)

[0084] 具有2个共轭双烯结构且在高分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、与

[0085] 在分子链具有超过2个的亲双烯体结构的高分子的反应

[0086] (iii-6)

[0087] 具有2个共轭双烯结构且在高分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、与

[0088] 在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个亲双烯体结构且在主链内还具有1个以上亲双烯体结构的高分子的反应

[0089] (iii-7)

[0090] 具有2个共轭双烯结构且在高分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、与

[0091] 在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的一个末端具有1个亲双烯体结构、在另一个末端不具有亲双烯体结构且在主链内具有2个以上亲双烯体结构的高分子的反应

[0092] (iii-8)

[0093] 具有2个共轭双烯结构且在高分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、与

[0094] 在分子链的两末端不具有亲双烯体结构且在主链内具有超过2个的亲双烯体结构的高分子的反应

[0095] 本实施方式涉及的树脂中的分子链间的键接所使用的高分子也优选在分子链的末端不具备2个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。

[0096] 例如,上述(i)的反应的情况下,在具有2个以上共轭双烯结构的高分子中,可以在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构,另外,可以在分子链的末端未键接有共轭双烯结构。

[0097] 例如,上述(ii)的反应的情况下,在具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,可以在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有亲双烯体结构,另外,也可以在分子链的末端未键接有亲双烯体结构。

[0098] 例如,上述(iii)的反应的情况下,在具有2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构,并且在具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有亲双烯体结构,另外,可以在分子链的末端未键接有共轭双烯结构和亲双

[0115] 本实施方式涉及的树脂中的高分子链间的键接也优选并非仅高分子链的末端彼此的键接。

[0116] 即,本实施方式涉及的树脂中的高分子链间的键接也优选具备选自在一个高分子的末端键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者与在另一个高分子的主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者之间的键接、以及在一个高分子的主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者与在另一个高分子的主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者之间的键接中的至少任一键接。

[0117] 通过并非仅高分子链的末端彼此的键接,发生高分子链彼此的三维交联,树脂的耐溶剂性等容易提高。

[0118] 另外,即便并非高分子链的末端彼此的键接,具备2个反应性基团的高分子链彼此的键接的情况下也同样不发生三维交联,成为直链状的高分子。因此,本实施方式涉及的树脂中的高分子链间的键接也优选并非单独通过在高分子链具有2个反应点(反应性基团)的高分子彼此(例如在末端具备反应性基团的高分子彼此)的反应而形成的键接。

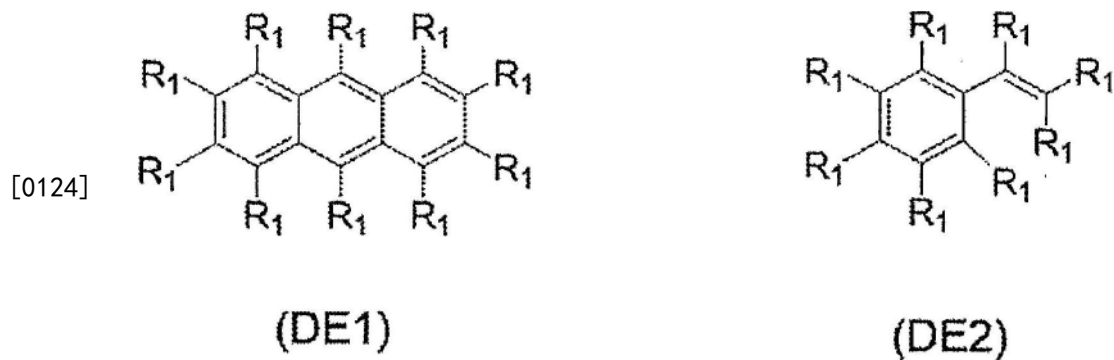
[0119] 另外,本实施方式涉及的树脂中的高分子链间的键接可以包含高分子链的末端彼此的键接。

[0120] 作为共轭双烯结构,只要是能够发生狄尔斯-阿尔德反应的结构则也可以使用任何结构,从其高的反应性考虑,适宜使用具备蒽骨架、呔喃骨架、苯乙烯基骨架的结构。

[0121] 作为共轭双烯结构,可以举出从二羟基蒽、蒽二甲酸、9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苄基)蒽、9-(3-甲基-4-羟基苄基)-10-(3-甲基-4-羟基苄基)蒽、9-(4-羟基苄基)蒽、9-(3-甲基-4-羟基苄基)蒽、9,10-双(4-羟基苄基)蒽、9,10-双(3-甲基-4-羟基苄基)蒽、羟基蒽、1,4-二羟基蒽、蒽甲酸、2-(2-呔喃基甲基)对苯二酚、呔喃二甲酸和异丁香酚等衍生的基团。

[0122] 在本实施方式中,共轭双烯结构或共轭双烯基团(以下也将它们仅称为“共轭双烯”)优选包含下述通式(DE1)和通式(DE2)所示的结构中的至少任一结构。

[0123] 【化学式3】



[0125] 在上述通式(DE1)和通式(DE2)中,

[0126] R₁各自独立地为

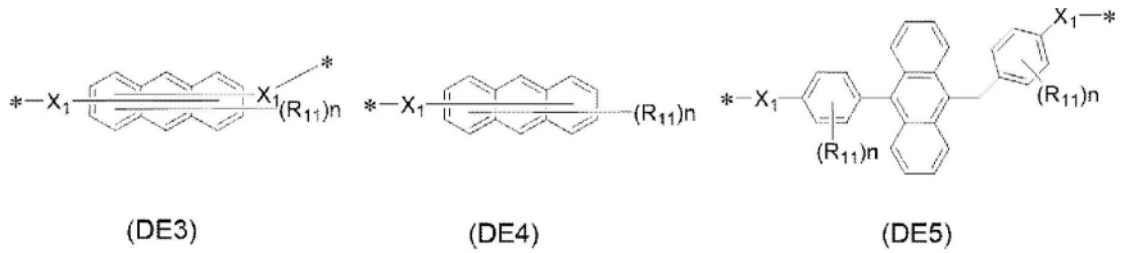
[0127] 单键、

[0128] 与其他骨架的键接基团、

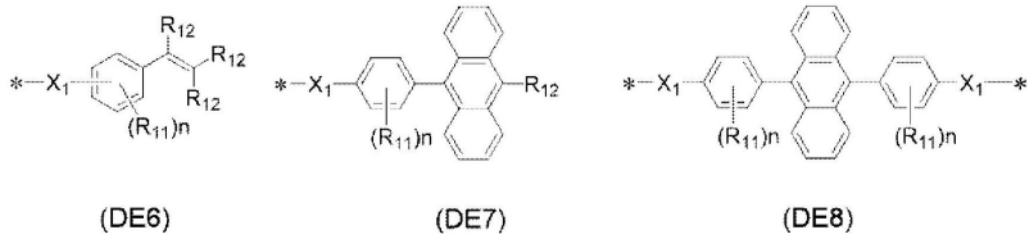
[0129] 氢原子、

[0130] 碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、

- [0131] 成环碳数6以上且12以下的芳香族烃基、或
- [0132] 碳数1以上且10以下的烷氧基，
- [0133] R_1 之中的1个或2个为单键、或与其他骨架的连接基团，
- [0134] 作为该连接基团的 R_1 为包含选自由碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子和硼原子组成的组中的至少任一个原子且构成连接基团的原子彼此的键合方式均由共价键构成的基团。
- [0135] 另外，可以形成多个 R_1 连接而成的环状结构(包括芳香族环和杂环)。
- [0136] 上述通式(DE1)和通式(DE2)中， R_1 表示的碳数1以上且12以下的脂肪族烃基可以举出饱和或不饱和的脂肪族烃基(烷基、烯基、炔基)。
- [0137] 作为碳数1以上且12以下的脂肪族烃基的烷基例如可以举出：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、异己基、仲己基、叔己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基等。
- [0138] 作为碳数1以上且12以下的脂肪族烃基的烯基例如可以举出：乙烯基(ethenyl)、1-丙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、1-丁烯基、1-己烯基、辛烯基、癸烯基和十二碳烯基等。
- [0139] 作为碳数1以上且12以下的脂肪族烃基的炔基例如可以举出：乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、3-己炔基、辛炔基、癸炔基和十二碳炔基等。
- [0140] 上述通式(DE1)和通式(DE2)中， R_1 表示的成环碳数6以上且12以下的芳香族烃基例如可以举出苯基、萘基和联苯基等。
- [0141] 上述通式(DE1)和通式(DE2)中， R_1 表示的碳数1以上且10以下的烷氧基可以举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、异丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、异戊氧基、新戊氧基、叔戊氧基、异己氧基、仲己氧基、叔己氧基、异庚氧基、仲庚氧基、叔庚氧基、异辛氧基、仲辛氧基、叔辛氧基、异壬氧基、仲壬氧基、叔壬氧基、异癸氧基、仲癸氧基和叔癸氧基等。
- [0142] 上述通式(DE1)和通式(DE2)中，作为连接基团的 R_1 可以举出包含选自由碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子和硼原子组成的组中的至少任一个原子的二价基团。另外，在该二价基团的结构中，可以包含二价的芳香族烃基。作为二价的芳香族烃基，可以举出亚苯基(-Ph-)、亚萘基和亚联苯基等。例如，作为包含亚苯基的二价基团，可以举出-Ph-O-、-Ph-(C=O)-O-、-Ph-O-(C=O)-O-、-Ph-O-(C=O)-和-Ph-S-等。
- [0143] 在本实施方式中，共轭双烯更优选包含下述通式(DE3)~通式(DE8)所示的结构中的至少任一结构。
- [0144] 【化学式4】



[0145]



[0146] 在上述通式 (DE3) ~ 通式 (DE8) 中,

[0147] X_1 各自独立地为

[0148] -O-、

[0149] -(C=O)-O-、

[0150] -O-(C=O)-O-、

[0151] -O-(C=O)-、或

[0152] -S-、

[0153] R_{11} 各自独立地为

[0154] 氢原子、

[0155] 碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、

[0156] 成环碳数6以上且12以下的芳香族烃基、或

[0157] 碳数1以上且10以下的烷氧基、

[0158] 另外,可以形成多个 R_{11} 连接而成的环状结构(包括芳香族环和杂环)。[0159] R_{12} 各自独立地为

[0160] 氢原子、

[0161] 碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、或

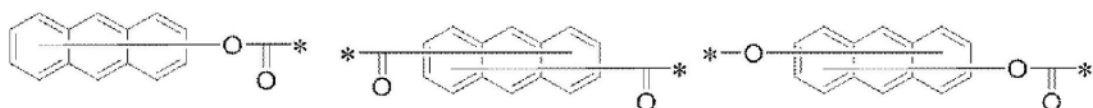
[0162] 碳数6以上且12以下的芳香族烃基、

[0163] n表示0、或以可取代的数量作为上限的自然数。

[0164] *表示键接位置。

[0165] 在本实施方式中,共轭双烯特别优选包含下述通式 (DE9) ~ 通式 (DE16) 所示的结构中的至少任一结构。

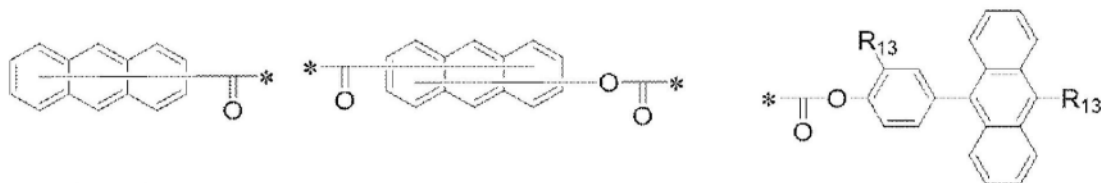
[0166] 【化学式5】



(DE9)

(DE10)

(DE11)

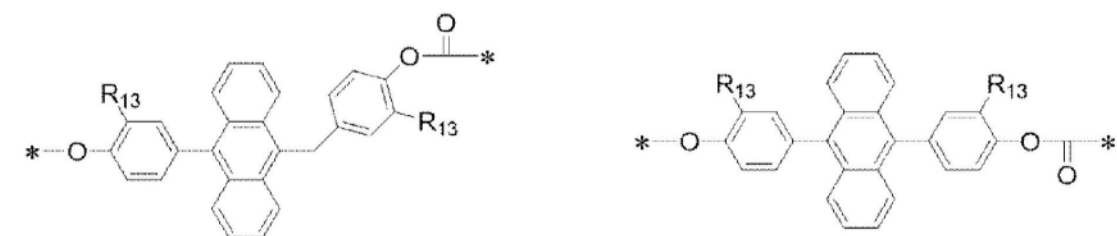


(DE12)

(DE13)

(DE14)

[0167]



(DE15)

(DE16)

[0168] 在上述通式 (DE9) ~ 通式 (DE16) 中,

[0169] R_{13} 各自独立地为

[0170] 氢原子、

[0171] 碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、或

[0172] 碳数6以上且12以下的芳香族烃基。

[0173] 需要说明的是,在上述通式 (DE14) 中,优选的是,

[0174] R_{13} 各自独立地为

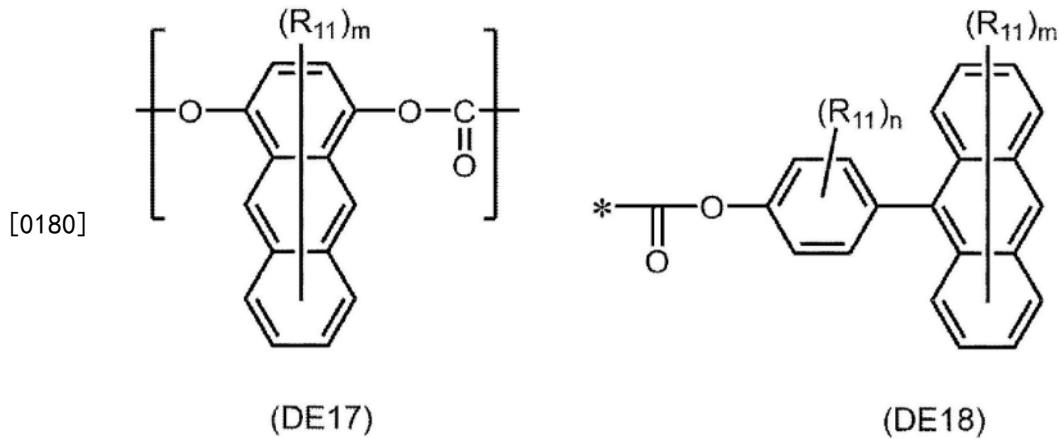
[0175] 碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、或

[0176] 碳数6以上且12以下的芳香族烃基。

[0177] *表示键接位置。

[0178] 在本实施方式中,共轭双烯优选包含下述通式 (DE17) 和通式 (DE18) 所示的结构中的至少任一结构。

[0179] 【化学式6】



[0181] 在上述通式 (DE17) 和通式 (DE18) 中,

[0182] R_{11} 各自独立地为

[0183] 氢原子、

[0184] 卤素原子、

[0185] 碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、

[0186] 成环碳数6以上且12以下的芳香族烃基、或

[0187] 碳数1以上且10以下的烷氧基,

[0188] 另外,可以形成多个 R_{11} 连接而成的环状结构(包括芳香族环和杂环)。

[0189] 在上述通式 (DE17) 中,

[0190] m 表示0以上且8以下的整数。

[0191] 在上述通式 (DE18) 中,

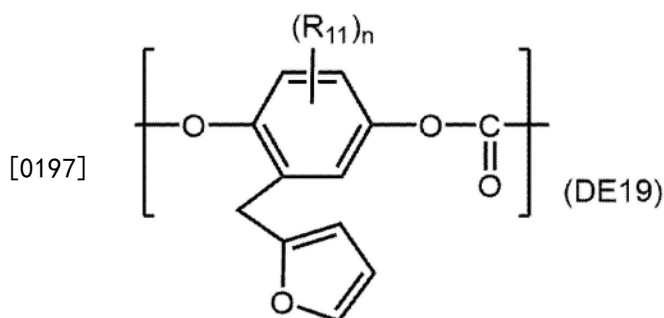
[0192] n 表示0以上且4以下的整数,

[0193] m 表示0以上且9以下的整数。

[0194] *表示键接位置。

[0195] 在本实施方式中,共轭双烯优选包含下述通式 (DE19) 所示的结构中的至少任一结构。

[0196] 【化学式7】



[0198] 在上述通式 (DE19) 中,

[0199] R_{11} 各自独立地为

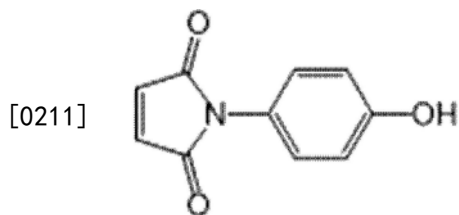
[0200] 氢原子、

[0201] 卤素原子、

[0202] 碳数1以上且12以下的脂肪族烃基、

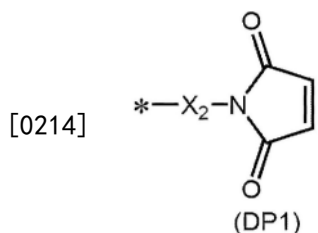
- [0203] 成环碳数6以上且12以下的芳香族烃基、或
- [0204] 碳数1以上且10以下的烷氧基，
- [0205] 另外，可以形成多个 R_{11} 连接而成的环状结构(包括芳香族环和杂环)。
- [0206] n 表示0以上且3以下的整数。
- [0207] *表示键接位置。
- [0208] 作为亲双烯体结构，只要是能够发生狄尔斯-阿尔德反应的结构则也可以应用任何结构，从其高的反应性考虑，适宜使用具备马来酰亚胺骨架的机构。
- [0209] 作为亲双烯体结构，可以举出：4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷、双酚A二苯基醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯、具有4,4'-亚甲基二苯胺的二苯基甲烷-4,4'-双马来酰亚胺聚合物、 N,N' -(2,2'-二乙基-6,6'-二亚甲基二亚苯基)双马来酰亚胺、 N,N' -(4-甲基间亚苯基)双马来酰亚胺、 N,N' -间亚苯基二马来酰亚胺、 N,N' -间亚苯基双马来酰亚胺、多苯基甲烷双马来酰亚胺等双马来酰亚胺类、 N -苯基马来酰亚胺等单马来酰亚胺类、以及具备利用下述化合物将分子末端封端的结构的PC类。

[0210] 【化学式8】



[0212] 在本实施方式中，亲双烯体结构或亲双烯体基团(以下也将它们仅称为“亲双烯体”)优选包含下述通式(DP1)所示的结构。

[0213] 【化学式9】



[0215] 在上述通式(DP1)中，

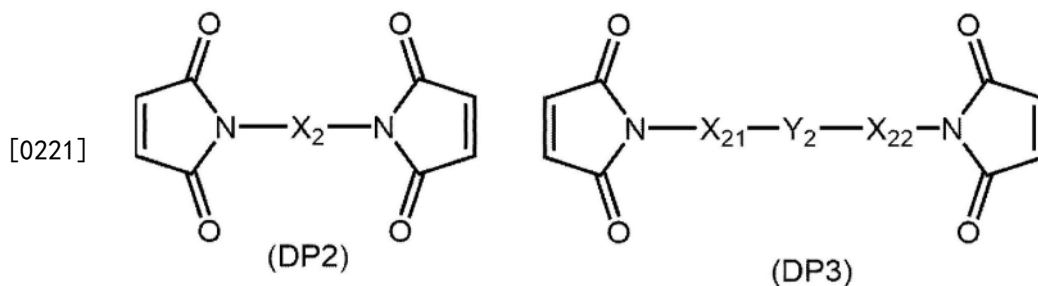
[0216] X_2 为单键、或与其他骨架的连接基团，

[0217] 作为该连接基团的 X_2 为包含选自自由碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子和硼原子组成的组中的至少任一个原子且构成连接基团的原子彼此的键合方式均由共价键构成的基团。

[0218] *表示键接位置。

[0219] 在本实施方式中，亲双烯体更优选包含于下述通式(DP2)和通式(DP3)所示的结构中的至少任一结构中。

[0220] 【化学式10】

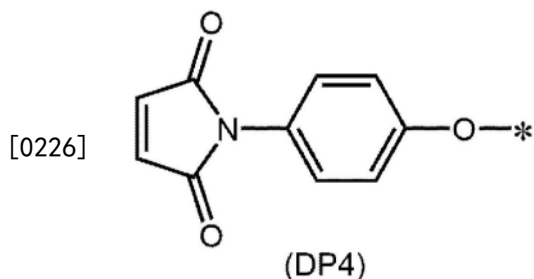


[0222] 上述通式 (DP2) 中的 X_2 、以及上述通式 (DP3) 中的 X_{21} 和 X_{22} 各自独立地与上述通式 (DP1) 中的 X_2 含义相同,

[0223] 上述通式 (DP3) 中的 Y_2 为包含芳香族聚碳酸酯骨架或聚芳酯骨架的基团。

[0224] 在本实施方式中,亲双烯体结构或亲双烯体基团特别优选包含下述通式 (DP4) 所示的结构。需要说明的是,在下述通式 (DP4) 中,*表示键接位置。

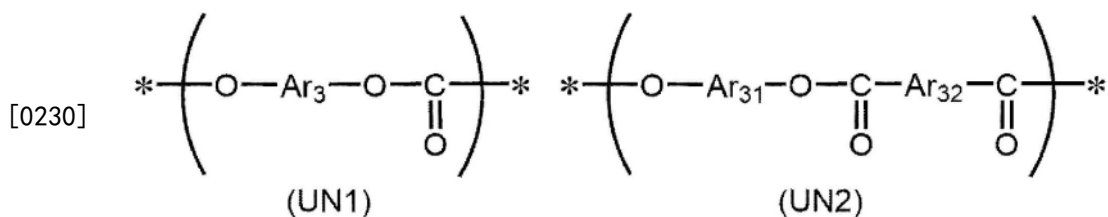
[0225] 【化学式11】



[0227] 在本实施方式中,共轭双烯与亲双烯体的比例能够根据作为目标的物性、作为目的用途适当进行设定。共轭双烯相对于亲双烯体的摩尔比(共轭双烯/亲双烯体)优选为0.01以上且100以下,更优选为0.1以上且10以下,进一步优选为0.2以上且5以下。在共轭双烯相对于亲双烯体的摩尔比小于0.01的情况下,或者在大于100的情况下,无法充分进行交联,耐溶剂性、机械物性的改良有可能不充分。

[0228] 本实施方式涉及的树脂优选包含下述通式 (UN1) 和通式 (UN2) 所示的结构中的至少任一结构。

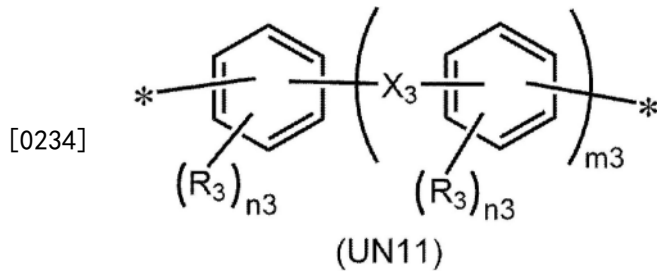
[0229] 【化学式12】



[0231] 在上述通式 (UN1) 和通式 (UN2) 中, Ar_3 、 Ar_{31} 和 Ar_{32} 各自独立地为下述通式 (UN11) 所示的基团。

[0232] *表示键接位置。

[0233] 【化学式13】



[0235] 在上述通式 (UN11) 中,

[0236] m_3 为 0、1 或 2,

[0237] n_3 为 4,

[0238] 多个 R_3 各自独立地为

[0239] 氢原子、

[0240] 卤素原子、

[0241] 碳数 1 以上且 10 以下的烷基、

[0242] 成环碳数 6 以上且 12 以下的芳基、或

[0243] 碳数 1 以上且 10 以下的氟代烷基、

[0244] X_3 各自独立地为选自由

[0245] 单键、

[0246] $-C(-R_{31})_2-$ 、

[0247] $-O-$ 、

[0248] $-S-$ 、

[0249] $-SO-$ 、

[0250] $-SO_2-$ 、

[0251] $-N(-R_{32})-$ 、

[0252] $-P(-R_{33})-$ 、

[0253] $-P=O(-R_{34})-$ 、

[0254] 羰基、

[0255] 酯基、

[0256] 酰胺基、

[0257] 碳数 2 以上且 20 以下的烷撑基、

[0258] 碳数 2 以上且 20 以下的烷叉基、

[0259] 成环碳数 3 以上且 20 以下的环烷撑基、

[0260] 成环碳数 3 以上且 20 以下的环烷叉基、

[0261] 成环碳数 6 以上且 20 以下的亚芳基、

[0262] 成环碳数 4 以上且 20 以下的双环烷烃二基、

[0263] 成环碳数 5 以上且 20 以下的三环烷烃二基、

[0264] 成环碳数 4 以上且 20 以下的双环烷叉基、和

[0265] 成环碳数 5 以上且 20 以下的三环烷叉基组成的组中的 1 种或 2 种以上所构成的基团,

[0266] $R_{31} \sim R_{34}$ 各自独立地为

- [0267] 氢原子、
- [0268] 卤素原子、
- [0269] 碳数1以上且10以下的烷基、
- [0270] 成环碳数6以上且12以下的芳基、或
- [0271] 碳数1以上且10以下的氟代烷基。
- [0272] *表示键接位置。
- [0273] 上述通式 (UN11) 中, R_3 表示的卤素原子可以举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子等。
- [0274] 通式 (UN11) 中, R_3 表示的碳数1以上且10以下的烷基例如可以举出甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、异己基、仲己基、叔己基、异庚基、仲庚基、叔庚基、异辛基、仲辛基、叔辛基、异壬基、仲壬基、叔壬基、异癸基、仲癸基和叔癸基等基团。
- [0275] 上述通式 (UN11) 中, R_3 表示的成环碳数6以上且12以下的芳基可以举出例如苯基、萘基和联苯基等基团。
- [0276] 上述通式 (UN11) 中, R_3 表示的碳数1以上且10以下的氟代烷基例如可以举出: 在上述的通式 (UN11) 的 R_3 表示的碳数1以上且10以下的烷基中所例示的烷基中, 碳原子具备的至少1个氢原子被氟原子取代而成的烷基的基团。
- [0277] 上述通式 (UN11) 中, X_3 表示的碳数2以上且20以下的烷撑基可以举出直链状或支链状的烷撑基, 例如可以举出乙撑基、丙撑基、异丙撑基、丁撑基、己撑基、辛撑基和癸撑基等基团。
- [0278] 上述通式 (UN11) 中, X_3 表示的碳数2以上且20以下的烷叉基可以举出乙叉基、丙叉基、丁叉基、己叉基、辛叉基、癸叉基、十五烷叉基、二十烷叉基等基团。
- [0279] 上述通式 (UN11) 中, X_3 表示的碳数3以上且20以下的环烷撑基可以举出直链状或支链状的烷撑基, 例如可以举出: 环丙撑基、环丁撑基、环己撑基、环辛撑基、环癸撑基、环十五烷撑基和环二十烷撑基等基团。
- [0280] 上述通式 (UN11) 中, X_3 表示的碳数3以上且20以下的环烷叉基可以举出环丙叉基、环丁叉基、环己叉基、环辛叉基、环癸叉基、环十二烷叉基、环十五烷叉基和环二十烷叉基等基团。
- [0281] 上述通式 (UN11) 中, X_3 表示的成环碳数6以上且20以下的亚芳基可以举出例如亚苯基、亚萘基和亚联苯基等基团。
- [0282] 上述通式 (UN11) 中, X_3 表示的成环碳数4以上且20以下的双环烷烃二基例示例如上述的环烷撑基的二环体, 成环碳数5以上且20以下的三环烷烃二基例示上述的环烷撑基的三环体, 例如三环癸烷二基、金刚烷二基。
- [0283] 上述通式 (UN11) 中, X_3 表示的成环碳数4以上且20以下的双环烷叉基例示上述的环烷叉基的二环体, 成环碳数5以上且20以下的三环烷叉基例示上述的环烷叉基的三环体, 例如金刚烷叉基、三环癸烷叉基。
- [0284] 上述通式 (UN11) 中, X_3 的 $R_{31} \sim R_{34}$ 表示的卤素原子、碳数1以上且10以下的烷基、成环碳数6以上且12以下的芳基和碳数1以上且10以下的氟代烷基例示与在上述通式 (UN11) 中 R_3 表示的基团同样的基团。

[0285] [树脂前体组合物]

[0286] 本实施方式涉及的树脂前体组合物可以通过交联反应制备上述的本实施方式涉及的树脂。

[0287] 即,本实施方式涉及的树脂前体组合物可以组合包含:在结构中具有具备狄尔斯-阿尔德反应性的共轭双烯和亲双烯体中的至少1种的高分子、和具备各自的对应方的基团的交联剂或高分子。

[0288] 在本实施方式涉及的树脂前体组合物中,关于共轭双烯、亲双烯体和共轭双烯与亲双烯体的比例,与本实施方式涉及的树脂同样。

[0289] 另外,本实施方式涉及的树脂前体组合物中的共轭双烯和亲双烯体的浓度可以根据作为目标的物性、作为目的的用途适当设定。相对于具备狄尔斯-阿尔德反应性基团(共轭双烯和亲双烯体的至少任一个)的组合物的合计量,在将以共轭双烯的合计摩尔量和亲双烯体基团的合计摩尔量之中较少一方的摩尔量计算的值作为官能团浓度的情况下,该官能团浓度优选为0.01mmol/g以上且10mmol/g以下,更优选为0.03mmol/g以上且7mmol/g以下,进一步优选为0.1mmol/g以上且5mmol/g以下,特别优选为0.3mmol/g以上且5mmol/g以下。在官能团浓度小于0.01mmol/g的情况下,交联密度小,耐溶剂性、机械物性的改良有可能不充分。在官能团浓度大于10mmol/g的情况下,交联密度过高从而交联物的韧性不足,或者未反应的官能团容易残留,交联反应、其他副反应会随着时间的推移而推进,由此材料的物性发生变化或者容易劣化,因此是不优选的。

[0290] 作为本实施方式涉及的树脂前体组合物,例如优选含有以下的(b1)~(b4)中的至少任一组成分。

[0291] (b1) 在具有2个以上共轭双烯结构的高分子、与2官能以上的具备亲双烯体基团的化合物

[0292] (b2) 在具有2个以上亲双烯体结构的高分子、与2官能以上的具备共轭双烯基团的化合物

[0293] (b3) 在具有2个以上共轭双烯结构的高分子、与在具有2个以上亲双烯体结构的高分子

[0294] (b4) 在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构、每一条高分子链的上述共轭双烯结构和上述亲双烯体结构的平均个数各自为1以上的高分子

[0295] 本实施方式涉及的树脂前体组合物例如也优选含有下述(b1-1)的成分。

[0296] (b1-1)

[0297] 在具有2个以上共轭双烯结构的高分子和2官能以上的具有亲双烯体基团的化合物

[0298] 本实施方式涉及的树脂前体组合物例如也优选含有以下的(b3-1)~(b3-8)的至少任一组成分。

[0299] (b3-1)

[0300] 具有2个亲双烯体结构且在具有2个末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、和

[0301] 在具有2个以上共轭双烯结构的高分子

[0302] (b3-2)

[0303] 具有2个亲双烯体结构且在高分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、和

[0304] 在分子链具有超过2个的共轭双烯结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构且在主链内还具有1个以上该共轭双烯结构的高分子

[0305] (b3-3)

[0306] 具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、和

[0307] 在分子链具有超过2个的共轭双烯结构并且在该分子链的一个末端具有1个该共轭双烯结构、在另一个末端不具有该共轭双烯结构且在主链内具有2个以上该共轭双烯结构的高分子

[0308] (b3-4)

[0309] 具有2个亲双烯体结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该亲双烯体结构的高分子、和

[0310] 在分子链的两末端不具有共轭双烯结构且在主链内具有超过2个的共轭双烯结构的高分子

[0311] (b3-5)

[0312] 具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、和

[0313] 在分子链具有超过2个的亲双烯体结构的高分子

[0314] (b3-6)

[0315] 具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、和

[0316] 在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的两末端每个末端分别具有1个亲双烯体结构且在主链内还具有1个以上亲双烯体结构的高分子

[0317] (b3-7)

[0318] 具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、和

[0319] 在分子链具有超过2个的亲双烯体结构并且在该分子链的一个末端具有1个亲双烯体结构、在另一个末端不具有亲双烯体结构且在主链内具有2个以上亲双烯体结构的高分子

[0320] (b3-8)

[0321] 具有2个共轭双烯结构且在分子链的两末端每个末端分别具有1个该共轭双烯结构的高分子、和

[0322] 在分子链的两末端不具有亲双烯体结构且在主链内具有超过2个的亲双烯体结构的高分子

[0323] 本实施方式涉及的树脂前体组合物含有的高分子也优选在分子链的末端不具备2个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。

[0324] 例如,含有上述(b1)的成分的组合物,在具有2个以上共轭双烯结构的高分子中,可以在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结

构,另外,可以在高分子链的末端未键接有共轭双烯结构。

[0325] 例如,含有上述 (b2) 的成分的组合物的情况下,在具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,可以在高分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有亲双烯体结构,另外,也可以在高分子链的末端未键接有亲双烯体结构。

[0326] 例如,含有上述 (b3) 的成分的组合物的情况下,可以在具有2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构,并且在具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有亲双烯体结构,另外,可以在高分子链的末端未键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构。

[0327] 本实施方式涉及的树脂前体组合物含有的高分子也优选在分子链的主链中具备1个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。

[0328] 例如,含有上述 (b1) 的成分的组合物的情况下,在具有2个以上共轭双烯结构的高分子中,可以在分子链的主链键接有1个以上共轭双烯结构,另外,可以在分子链的主链键接有所有的共轭双烯结构。

[0329] 例如,含有上述 (b2) 的成分的组合物的情况下,在具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,可以在分子链的主链键接有1个以上亲双烯体结构,另外,可以在分子链的主链键接有所有的亲双烯体结构。

[0330] 例如,含有上述 (b3) 的成分的组合物的情况下,可以在具有2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的主链键接有1个以上共轭双烯结构,并且在具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的主链键接有1个以上亲双烯体结构。

[0331] 另外,例如,含有上述 (b3) 的成分的组合物的情况下,可以在具有2个以上共轭双烯结构的高分子中,在分子链的主链键接有所有的共轭双烯结构,并且在具有2个以上亲双烯体结构的高分子中,在分子链的主链键接有所有的亲双烯体结构。

[0332] 在分子链的主链键接共轭双烯结构或亲双烯体结构的情况下,共轭双烯结构或亲双烯体结构可以直接键接于分子链的主链,也可以经由其它基团而键接于分子链的主链。

[0333] 本实施方式涉及的树脂前体组合物含有的高分子也优选在分子链的末端不具备2个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。

[0334] 例如,含有上述 (b4) 的成分的组合物的情况下,作为在一条分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的高分子,可以举出以下方案的高分子。

[0335] (b4-1) 在分子链的一个末端和另一个末端的至少任一个末端未键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构的高分子

[0336] (b4-2) 在分子链的一个末端键接共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者、在分子链的另一个末端共轭双烯结构和亲双烯体结构均未键接、在分子链的主链键接至少1个的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者的高分子

[0337] (b4-3) 在分子链的末端未键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构的高分子

[0338] 本实施方式涉及的树脂前体组合物含有的高分子也优选在分子链的主链具备1个以上的选自共轭双烯结构和亲双烯体结构中的至少一种结构。

[0339] 例如,含有上述 (b4) 的成分的组合物的情况下,在一条分子链具备共轭双烯结

构和亲双烯体结构两者的结构的高分子中,可以在高分子链的主链键接有共轭双烯结构和亲双烯体结构的任一个以上,另外,可以在高分子链的主链键接有所有的共轭双烯结构和亲双烯体结构。

[0340] 例如,含有上述 (b4) 的成分的组合物的情况下,作为在一条高分子链具备共轭双烯结构和亲双烯体结构两者的结构的高分子,可以举出以下方案的高分子。

[0341] (b4-4) 在分子链的两末端每个末端分别键接有1个亲双烯体结构且在分子链的主链键接有至少1个共轭双烯结构的高分子

[0342] 在分子链的主链键接共轭双烯结构或亲双烯体结构的情况下,共轭双烯结构或亲双烯体结构可以直接键接于分子链的主链,也可以经由其它基团而键接于分子链的主链。

[0343] 使用本实施方式涉及的树脂前体组合物时所形成的树脂中的分子链间的键接也优选并非仅分子链的末端彼此的键接。

[0344] 即,使用本实施方式涉及的树脂前体组合物时所形成的树脂中的分子链间的键接也优选具备选自在一个分子的末端键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者与在另一个分子的主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者之间的键接和在一个分子的主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的一者与在另一个分子的主链键接的共轭双烯结构和亲双烯体结构中的另一者之间的键接中的至少任一键接。

[0345] 通过并非仅分子链的末端彼此的键接,由此发生分子链彼此的三维交联,树脂的耐溶剂性等容易提高。

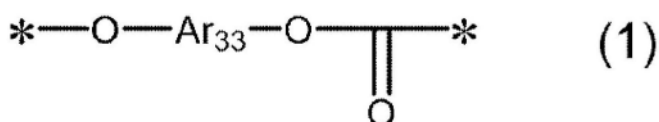
[0346] 另外,即便并非分子链的末端彼此的键接,具备2个反应性基团的分子链彼此的键接的情况下也同样不发生三维交联,成为直链状的高分子。因此,使用本实施方式涉及的树脂前体组合物时所形成的树脂中的分子链间的键接优选并非单独通过在分子链具有2个反应点(反应性基团)的分子彼此(例如在末端具备反应性基团的分子彼此)的反应而形成的键接。

[0347] 另外,使用本实施方式涉及的树脂前体组合物时所形成的树脂中的分子链间的键接可以包含分子链的末端彼此的键接。

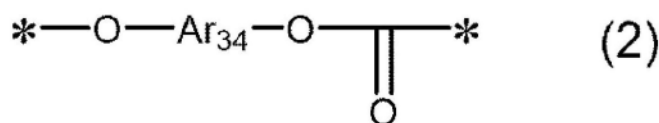
[0348] 在上述的各成分之中,举出在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子(聚碳酸酯聚合物)为例进行详细说明。

[0349] 本实施方式涉及的聚碳酸酯聚合物(以下也称为PC聚合物)的第一形态是具有仅有下述通式(1)所示的重复单元A的重复单元的PC聚合物、或者至少具有选自下述通式(1)所示的重复单元A和下述通式(2)所示的重复单元B中的重复单元,并且以下述通式(1A)表示的双氯甲酸酯低聚物、下述通式(2A)所示的双氯甲酸酯低聚物和下述通式(2C)所示的双氯甲酸酯低聚物中的至少任一者作为原料而得到。

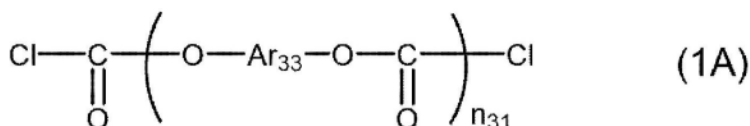
[0350] 【化学式14】



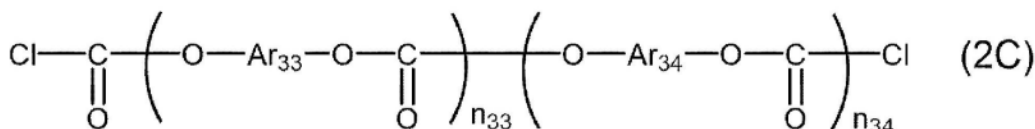
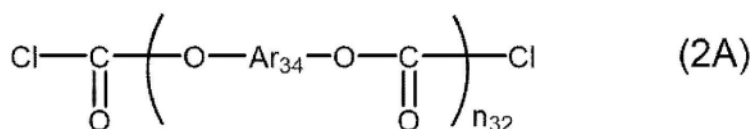
[0351]



[0352] 【化学式15】



[0353]



[0354] 上述通式(1)和通式(1A)中, Ar_{33} 为选自由上述通式(DE3)、通式(DE5)、和通式(DE8)所示的基团组成的组中的至少任一基团, n_{31} 表示平均聚合单元数。另外, 平均聚合单元数 n_{31} 为1.0以上且10以下。

[0355] 上述通式(2)和通式(2A)中, Ar_{34} 为上述通式(UN11)所示的基团, n_{32} 表示平均聚合单元数。另外, 平均聚合单元数 n_{32} 为1.0以上且10以下。

[0356] 上述通式(2C)中, Ar_{33} 为选自由上述通式(DE3)、通式(DE5)和通式(DE8)所示的基团组成的组中的至少任一基团, Ar_{34} 为上述通式(UN11)所示的基团。另外, n_{33} 和 n_{34} 各自表示平均聚合单元数。另外, 平均聚合单元数 n_{33} 和 n_{34} 的合计为1.0以上且10以下。

[0357] *表示键接位置。

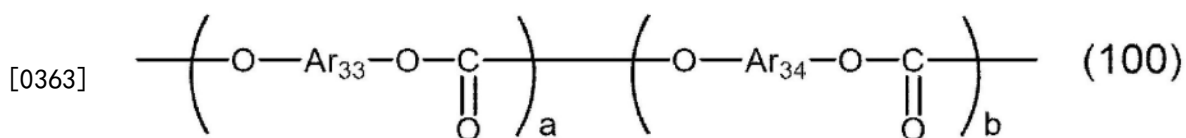
[0358] 需要说明的是, Ar_{33} 和 Ar_{34} 相互不同。上述通式(2C)中, 各重复单元不必连续。

[0359] 平均聚合单元数的算出方法可以举出在后述的实施例中说明的方法。

[0360] 这样的PC聚合物具有包含具有共轭双烯结构的上述通式(DE3)所示的基团等的重复单元A, 因而成为在分子链具备2个以上共轭双烯结构的高分子。

[0361] 作为具有仅有上述通式(1)所示的重复单元A的重复单元的PC聚合物和具有上述通式(1)所示的重复单元A和上述通式(2)所示的重复单元B的PC聚合物, 优选下述通式(100)所示的聚合物。

[0362] 【化学式16】



[0364] 在上述通式(100)中, a表示上述重复单元A的摩尔共聚比, b表示上述重复单元B的

摩尔共聚比。

[0365] a为 $[\text{Ar}_{33}]/([\text{Ar}_{33}]+[\text{Ar}_{34}])$, b为 $[\text{Ar}_{34}]/([\text{Ar}_{33}]+[\text{Ar}_{34}])$, 也包括b为0的情况。 $[\text{Ar}_{33}]$ 表示PC聚合物中的包含 Ar_{33} 所示的基团的重复单元A的摩尔量, $[\text{Ar}_{34}]$ 表示PC聚合物中的包含 Ar_{34} 所示的基团的重复单元B的摩尔量。

[0366] 需要说明的是, 在上述通式(100)中, 各重复单元未必连续。

[0367] 上述通式(100)所示的PC聚合物可以为嵌段共聚物、交替共聚物和无规共聚物等任一种。

[0368] 本实施方式涉及的PC聚合物的第二形态中, 作为上述的PC聚合物的链末端, 具有上述通式(DE4)、通式(DE6)、通式(DE7)、通式(DE9)、通式(DE12)、通式(DE14)、通式(DP1)、通式(DP3)和通式(DP4)所示的结构中的任一结构。另外, 在上述PC聚合物(100)中, 可以不包含 Ar_{33} , 此时, 链末端需要以合计每1分子平均包含2个以上的上述任一结构。需要说明的是, 在分子链的末端不具备2个以上共轭双烯结构时, 上述PC聚合物(100)优选包含 Ar_{33} 。另一方面, 包含 Ar_{33} 的骨架的情况下, 只要平均每1分子中在 Ar_{33} 中所包含的双烯结构与在上述链末端所包含的双烯结构的数量的合计为2以上即可。另外, 优选平均每1分子中在 Ar_{33} 中所包含的双烯结构的数量为1以上。

[0369] 本实施方式涉及的PC聚合物的链末端优选在上述特定的末端基团以外, 在满足本申请的要求的范围内被一价芳香族基团或一价含氟脂肪族基团所封端。

[0370] 一价芳香族基团可以为含有脂肪族基团的基团。

[0371] 一价含氟脂肪族基团可以为含有芳香族基团的基团。

[0372] 另外, 可以在一价芳香族基团和一价含氟脂肪族基团上附加选自烷基、卤素原子和芳基组成的组中的至少任一个取代基。在这些取代基上可以进一步附加有选自烷基、卤素原子和芳基组成的组中的至少任一个取代基。另外, 在存在多个取代基的情况下, 这些取代基彼此可以相互键接而形成环。

[0373] 构成链末端的一价芳香族基团优选包含成环碳数6~12的芳基。作为这样的芳基, 例如可以举出苯基、联苯基。

[0374] 作为在芳香族基团上附加的取代基、和在芳香族基团上附加的烷基上附加的取代基, 可以举出氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子。另外, 作为在芳香族基团上附加的取代基, 可以举出碳数1~20的烷基。该烷基可以为如上文所述的附加有卤素原子的基团, 也可以是附加有芳基的基团。

[0375] 作为构成链末端的一价含氟脂肪族基团, 可以举出由含氟醇衍生的一价基团。

[0376] 作为含氟醇, 优选碳数2~6的多个氟烷基链彼此经由醚键连接、全部氟原子数为13~19的含氟醇。如果全部氟原子数为13以上, 则能够表现出充分的拒水性、拒油性。另一方面, 如果全部氟原子数为19以下, 则抑制聚合时的反应性的下降, 能够提高所得到的PC聚合物的机械强度、表面硬度和耐热性等的至少任一项。

[0377] 此外, 作为一价含氟脂肪族基团, 也优选为由具有2个以上醚键的含氟醇衍生的一价基团。通过使用这样的含氟醇, 涂布液组合合物中的PC聚合物的分散性变好, 能够使成形体、电子照相感光体的耐磨耗性提高, 能够保持磨耗后的表面润滑性、拒水性和拒油性。

[0378] 或者, 作为含氟醇, 也优选下述通式(30)或(31)所示的含氟醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇等含氟醇、或者下述通式(32)、(33)或(34)所示的夹隔醚键的含氟醇。

[0379] $\text{H}(\text{CF}_2)_{n1}\text{CH}_2\text{OH} \cdots (30)$

[0380] $\text{F}(\text{CF}_2)_{m1}\text{CH}_2\text{OH} \cdots (31)$

[0381] 在上述通式 (30) 中, $n1$ 为 1 ~ 12 的整数, 在上述通式 (31) 中, $m1$ 为 1 ~ 12 的整数。

[0382] $\text{F}-(\text{CF}_2)_n^{31}-\text{OCF}_2\text{CH}_2-\text{OH} \cdots (32)$

[0383] $\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n^{32}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n^{33}-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdots (33)$

[0384] $\text{CR}_3-(\text{CF}_2)_n^{35}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n^{34}-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdots (34)$

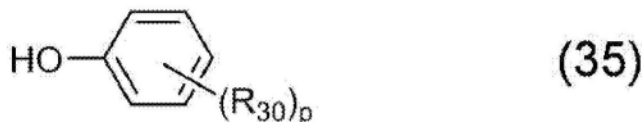
[0385] 在上述通式 (32) 中, n^{31} 为 1 ~ 10 的整数, 优选为 5 ~ 8 的整数。

[0386] 在上述通式 (33) 中, n^{32} 为 0 ~ 5 的整数, 优选为 0 ~ 3 的整数。 n^{33} 为 1 ~ 5 的整数, 优选为 1 ~ 3 的整数。

[0387] 在上述通式 (34) 中, n^{34} 为 1 ~ 5 的整数, 优选为 1 ~ 3 的整数。 n^{35} 为 0 ~ 5 的整数, 优选为 0 ~ 3 的整数。 R 为 CF_3 或 F 。

[0388] 在本实施方式中, 从改善电特性、耐磨耗性方面出发, PC 聚合物的链末端优选被由下述通式 (35) 所示的酚衍生的一价基团或由下述通式 (36) 所示的含氟醇衍生的一价基团所封端。

[0389] 【化学式学式17】



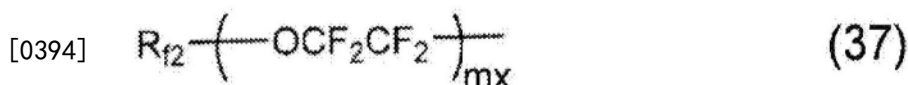
[0390]



[0391] 在上述通式 (35) 中, R_{30} 表示碳数 1 ~ 10 的烷基、或碳数 1 ~ 10 的氟代烷基, p 为 1 ~ 3 的整数。

[0392] 在上述通式 (36) 中, R_f 表示碳数为 5 以上, 并且氟原子数为 11 以上的全氟烷基、或者下述通式 (37) 所示的全氟烷氧基。

[0393] 【化学式学式18】



[0395] 在上述通式 (37) 中, R_{f2} 为碳数 1 ~ 6 的直链或支链的全氟烷基, mx 为 1 ~ 3 的整数。

[0396] 作为本实施方式涉及的 PC 聚合物的制造方法中的一个方案, 可以举出如下制造方法: 使用上述通式 (1A) 所示的双氯甲酸酯低聚合物和上述通式 (2A) 所示的双氯甲酸酯低聚合物中的至少任一者、有机溶剂、碱性水溶液、和双酚化合物等单体, 将有机层与水层混合进行界面缩聚反应。

[0397] 在本实施方式涉及的 PC 聚合物的制造方法中, 作为使链末端生成的封端剂, 可以使用一元羧酸及其衍生物、一元酚。

[0398] 例如, 优选使用对叔丁基苯酚、对苯基苯酚、对枯基苯酚、对全氟壬基苯酚、对(全氟壬基苯基)苯酚、对(全氟己基)苯酚、对叔全氟丁基苯酚、对全氟辛基苯酚、1-(对羟基苄

基)全氟癸烷、对[2-(1H,1H-全氟三(十二烷氧基))-1,1,1,3,3,3-六氟丙基]苯酚、3,5-双(全氟己氧羰基)苯酚、对羟基苯甲酸全氟十二烷基酯、对(1H,1H-全氟辛氧基)苯酚、2H,2H,9H-全氟壬酸等。

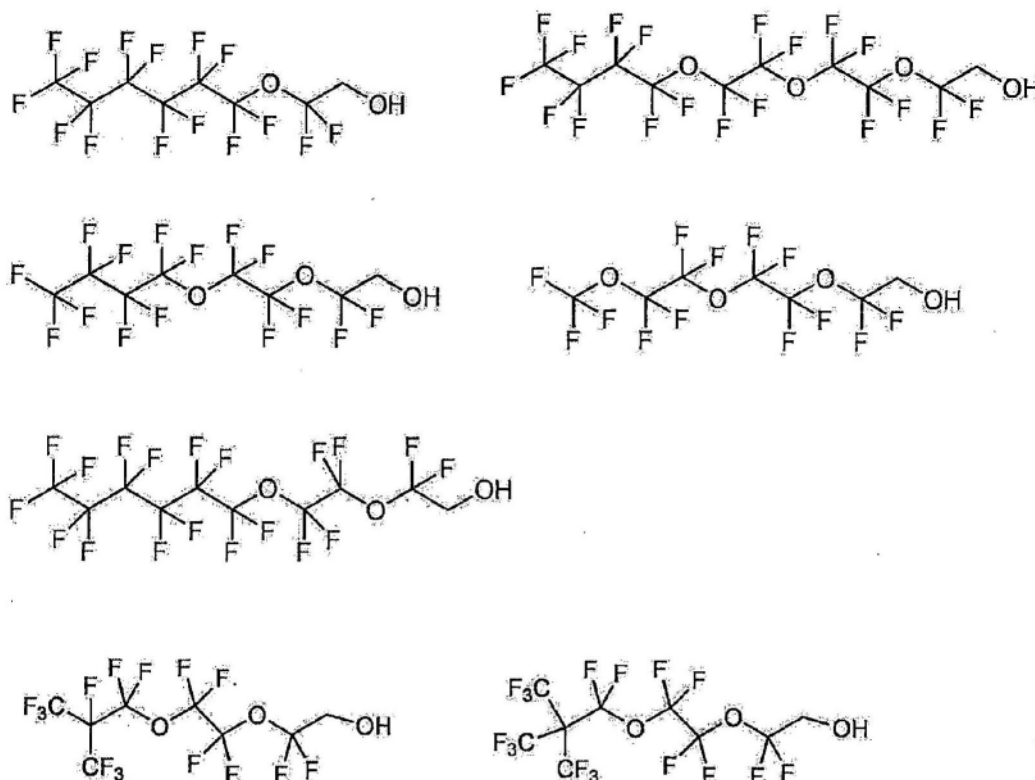
[0399] 或者,作为使链末端生成的封端剂,也优选使用上述通式(30)或(31)所示的含氟醇、或1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇等一元含氟醇。另外,作为使链末端生成的封端剂,也优选上述通式(32)、(33)、或(34)所示的夹隔醚键的含氟醇。

[0400] 作为使链末端生成的封端剂,在它们当中,从改善电特性、耐磨耗性方面出发,优选使用上述通式(35)所示的一元酚或上述通式(36)所示的一元含氟醇。

[0401] 作为上述通式(35)所示的一元酚,例如优选使用对叔丁基苯酚、对全氟壬基苯酚、对全氟己基苯酚、对叔全氟丁基苯酚、对全氟辛基苯酚等。即,在本实施方式中,链末端优选被使用选自对叔丁基苯酚、对全氟壬基苯酚、对全氟己基苯酚、对叔全氟丁基苯酚和对全氟辛基苯酚组成的组中的封端剂所封端。

[0402] 作为上述通式(36)所示的夹隔醚键的含氟醇,例如可以举出以下的化合物。即,本实施方式的链末端也优选被使用选自下述含氟醇中任一种的封端剂所封端。

[0403] 【化学式19】



[0404] 封端剂的添加比例在末端具有狄尔斯-阿尔德反应性官能团(共轭双烯、或亲双烯体)的情况下和在主链或侧链具有狄尔斯-阿尔德反应性官能团的情况下,适当的比例是不同的。在末端包含共轭双烯、或亲双烯体的情况下,根据末端的分率,交联性反应基团的浓度和分子量与之联动发生变化。作为相对于主链和末端的重复单元的合计的双烯、或亲双烯体末端基团的共聚组成的摩尔百分数,优选为0.1摩尔%以上且67摩尔%以下,进一步优选为0.5摩尔%以上且50摩尔%以下。若封端剂的添加比例为67摩尔%以下,则能够抑制机械强度的下降,若为0.1摩尔%以上,则能够得到基于交联的特性提高的效果。在不包含共

辄双烯、或亲双烯体的情况下,作为相对于主链和末端的重复单元的合计的链末端的共聚组成的摩尔百分数,优选为0.05摩尔%以上且40摩尔%以下,进一步优选为0.1摩尔%以上且20摩尔%以下。若封端剂的添加比例为40摩尔%以下,则能够抑制机械强度的下降,若为0.05摩尔%以上,则能够抑制成形性的下降。

[0405] 另外,能够在本实施方式涉及的PC聚合物的制造方法中使用的支化剂没有特别限定,作为支化剂的具体例,可以举出间苯三酚、邻苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)-2-庚烯、2,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)-3-庚烯、2,4-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(2-羟基苯基)苯、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2,4-双[2-双(4-羟基苯基)-2-丙基]苯酚、2,6-双(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、四(4-羟基苯基)甲烷、四[4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基]甲烷、2,4-二羟基苯甲酸、均苯三酸、氰尿酸、3,3-双(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶、3,3-双(4-羟基芳基)氧化吡啶、5-氯靛红、5,7-二氯靛红、5-溴靛红等。

[0406] 这些支化剂的添加比例以重复单元A、重复单元B和链末端的共聚组成的摩尔百分数计、或以重复单元A和链末端的共聚组成的摩尔百分数计,优选为30摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下。若支化剂的添加比例为30摩尔%以下,则能够抑制成形性的下降。

[0407] 在进行界面缩聚的情况下,作为酸结合剂,可以举出例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯等碱金属氢氧化物、氢氧化镁、氢氧化钙等碱土金属氢氧化物、碳酸钠、碳酸钾、乙酸钙等碱金属弱酸盐、碱土金属弱酸盐、吡啶等有机碱。在进行界面缩聚的情况下,优选的酸结合剂为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物。另外,这些酸结合剂也可以以混合物的形式使用。酸结合剂的使用比例也考虑反应的化学计量比(当量)适当制备即可。具体而言,相对于作为原料的二元酚的羟基的合计每1摩尔,使用1当量或更过剩量的酸结合剂即可,优选使用1~10当量的酸结合剂即可。

[0408] 作为在本实施方式涉及的PC聚合物的制造方法中使用的溶剂,只要对所得到的共聚物显示一定以上的溶解性就没有问题。作为溶剂,作为适当物质可以举出例如甲苯、二甲苯等芳香族烃、二氯甲烷、氯仿、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、氯苯等卤代烃、环己酮、丙酮、苯乙酮等酮类、四氢呋喃、1,4-二氧六环等醚类等。这些溶剂可以使用单独1种,也可以组合使用2种以上。此外,可以使用不相互混溶的2种溶剂进行界面缩聚反应。

[0409] 作为在本实施方式涉及的PC聚合物的制造方法中使用的有机溶剂,优选使用实质上不与水混溶、能够溶解5质量%以上最终得到的聚碳酸酯共聚物的有机溶剂。有机溶剂优选为实质上不与水混溶、能够溶解5质量%以上最终得到的聚碳酸酯共聚物的有机溶剂。

[0410] 此处,“实质上不与水混溶”的有机溶剂是指,在常温常压条件下将水和有机溶剂以1:9~9:1的组成范围混合的情况下,得不到由均匀层构成的溶液(凝胶化物和不可溶物均未观察到的溶液)的有机溶剂。

[0411] 另外,有机溶剂“能够溶解5质量%以上最终得到的聚碳酸酯共聚物”是指,在温度20~30℃、常压的条件下测定时的聚碳酸酯共聚物的溶解度。

[0412] 另外,“最终得到的聚碳酸酯聚合物”是指,经过本实施方式的聚碳酸酯聚合物的制造方法中的聚合工序而得到的聚合物,是交联前的聚合物。

[0413] 作为这样的有机溶剂,可以举出例如甲苯等芳香族烃类、环己酮等酮类、和二氯甲烷等卤代烃等。其中,由于溶解性高,优选二氯甲烷。

[0414] 另外,作为在本实施方式的PC聚合物的制造方法中使用的催化剂,没有特别限定,例如适当的是:三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基环己胺、吡啶、N,N-二乙基苯胺、N,N-二甲基苯胺等叔胺、三甲基苄基氯化铵、三乙基苄基氯化铵、三丁基苄基氯化铵、三辛基甲基氯化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵等季铵盐、四丁基氯化磷、四丁基溴化磷等季磷盐等。

[0415] 此外,可以根据需要在本实施方式的PC聚合物的反应体系中添加少量的亚硫酸钠、连二亚硫酸盐等抗氧化剂。

[0416] [涂布液组合物]

[0417] 本实施方式涉及的涂布液组合物包含本实施方式涉及的树脂前体组合物和有机溶剂。

[0418] 作为本实施方式涉及的有机溶剂,能够考虑树脂前体组合物等材料的溶解性、成形后的干燥速度、在成形物中残留时的影响和危险性(火灾、或健康有害性)进行适当选择。

[0419] 作为本实施方式涉及的有机溶剂,可以举出环状醚类(四氢呋喃(THF)、二氧六环、和二氧戊环等)、环状酮类(环己酮、环戊酮、和环庚酮等)、芳香族烃类(甲苯、二甲苯、和氯苯等)、酮类(甲乙酮(MEK)、和甲基异丁基酮(MIBK)等)、卤代烃类(二氯甲烷、和氯仿等)、酯类(乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、和乙酸丁酯等)、醚类(乙二醇二甲醚、和乙二醇单乙醚等)、酰胺类(二甲基甲酰胺(DMF)、和二甲基乙酰胺(DMAc)等)、和非质子性极性溶剂(二甲亚砜(DMSO)等)等。

[0420] 本实施方式涉及的涂布液组合物中,本实施方式涉及的树脂前体组合物的浓度只要是成为与该涂布液组合物的使用方法相对应的适当粘度的浓度,则优选为0.1质量%以上且40质量%以下,更优选为1质量%以上且35质量%以下,进一步优选为5质量%以上且30质量%以下。如果为40质量%以下,则也不会使粘度过度升高而涂敷性良好。如果为0.1质量%以上,则能够保持适度的粘度,可得到均质的膜。另外,成为适合缩短涂敷后的干燥时间、容易形成作为目标的膜厚的浓度。

[0421] 涂布液组合物可以在本实施方式涉及的树脂前体组合物和有机溶剂以外还包含添加剂。作为添加剂,例如可以举出低分子化合物、着色剂(例如染料、和颜料等)、功能性化合物(例如电荷传输材料、电子传输材料、空穴传输材料、和电荷产生材料等)、填充材料(例如无机或有机的填料、纤维、布、和微粒等)、抗氧化剂、紫外线吸收剂、以及酸捕捉剂等。另外,在涂布液组合物中可以包含除本发明的一个实施方式涉及的树脂前体组合物以外的其他树脂。

[0422] 作为这些添加剂、其他树脂,作为能够与树脂前体组合物配合的物质可以使用公知的物质。

[0423] 另外,在包含电荷传输物质的情况下,从产品性能的观点出发,本实施方式涉及的涂布液组合物中的树脂前体组合物与电荷传输物质的比例以质量比计优选为20:80~80:20的范围,更优选为30:70~70:30的范围。

[0424] 本实施方式涉及的涂布液组合物中,本实施方式涉及的树脂前体组合物可以使用单独1种,也可以并用2种以上。

[0425] 本实施方式涉及的涂布液组合物通常优选用于形成层叠型电子照相感光体的感

光层。层叠型电子照相感光体的感光层优选至少包含电荷产生层和电荷传输层,本实施方式涉及的涂布液组合物优选用于形成电荷传输层。另外,通过使本实施方式涉及的涂布液组合物中进一步含有上述电荷产生物质,也能够用于形成单层型的电子照相感光体的感光层。

[0426] 另外,也能够用于形成感光体的保护层。

[0427] [成形物]

[0428] 本实施方式涉及的成形物包含本实施方式涉及的树脂。本实施方式涉及的成形物除了后述的电子照相感光体的用途以外还可以用于各种各样的用途。例如,可以适宜地用于电子器件等的基板、绝缘层、保护层、粘接层、导电层和结构材料等用途。

[0429] 另外,本实施方式涉及的成形物可以使用本实施方式涉及的树脂前体组合物进行制作。

[0430] 使用本实施方式涉及的树脂前体组合物的情况下,作为其成形方法,也可以应用湿式成形法和熔融成形法中的任一方法。

[0431] 通过湿式成形法得到成形物的情况下,可以采用如下方法:(i)在进行交联反应的温度下进行成形的方法;(ii)在实质上不进行交联的温度下得到湿成形物后,在除去溶剂的工序中使之上升至进行交联反应的温度,同时进行干燥和交联的方法;(iii)在实质上不进行交联的温度下湿式成形,通过干燥得到干成形物后,使成形物上升至进行交联反应的温度使之交联的方法。这些方法可以是任一种。

[0432] 需要说明的是,在湿式成形法中,可以使用上述的本实施方式涉及的涂布液组合物。

[0433] 在进行熔融成形法的情况下,通常是在进行狄尔斯-阿尔德反应的温度以上进行实施的方法。另一方面,也可以适当进行使成形温度上升至发生逆狄尔斯-阿尔德反应为止,由此使熔融粘度下降、使流动性提高的方法。在该发生逆狄尔斯-阿尔德反应的条件下进行成形时,通过对冷却成形物的速度和温度进行控制,由此能够适宜地再次控制狄尔斯-阿尔德反应的推进。由此,成形流动性良好,可以得到由具备交联结构从而将树脂物性改良的树脂形成的成形体。

[0434] 交联温度可以根据作为目标的物性、作为目的的用途适当进行设定。与该交联温度相应地调整交联性官能团的种类、共轭双烯与亲双烯体的比例和官能团浓度等来设定交联方法即可。

[0435] 作为一个例子,关于面向电子照相感光体的交联温度,通常优选在通过湿式成形得到湿成形品后,在干燥工序使之交联,其温度要求在功能性低分子化合物不变性的温度下进行。例如,面向电子照相感光体的交联温度优选为60℃以上且170℃以下,更优选为80℃以上且160℃以下,进一步优选为100℃以上且150℃以下。在交联温度大于170℃的温度下,有时电荷传输物质等功能性低分子化合物发生变性。在交联温度低于60℃时,干燥未充分进行或者干燥需要长时间,是不优选的。

[0436] 另一方面,在电子器件的用途中,为了涂敷制膜时的干燥、通过固化速度调整膜物性,因此存在过程为高温的情况。因此,面向电子器件的交联温度优选为60℃以上且250℃以下,更优选为100℃以上且200℃以下。在交联温度大于250℃的条件下,有可能产生电子部件的故障、其他有机材料的分解。在交联温度小于60℃时,有可能交联未充分进行或者在

这样的低温下进行交联的材料在涂布液组合中一部分进行反应而使得粘度上升等在涂敷液的稳定性方面出现问题。

[0437] 在本实施方式中,树脂前体组合物的交联可以在不添加催化剂、聚合引发剂等的条件下实施。需要说明的是,只要不损害本实施方式的效果,就可以出于与其他交联体系并用等目的而添加催化剂、聚合引发剂等物质。

[0438] [电子照相感光体]

[0439] 本实施方式涉及的电子照相感光体优选在最外层包含本实施方式涉及的树脂。

[0440] 本实施方式涉及的电子照相感光体具有基板和设置于该基板上的感光层,在该感光层中包含本实施方式涉及的树脂。

[0441] 对于本实施方式的电子照相感光体而言,只要将本实施方式涉及的树脂用于感光层中,就不光可以设为公知的各种形式的电子照相感光体,也可以设为任何电子照相感光体,优选设为感光层具有至少1层电荷产生层和至少1层电荷传输层的层叠型电子照相感光体、或者在一层中具有电荷产生物质和电荷传输物质的单层型电子照相感光体。

[0442] 本实施方式涉及的树脂也可以用于感光层中的任何部分,为了充分发挥本实施方式的效果,期望在电荷传输层中用作电荷移动物质的粘结剂树脂、或者用作单一感光层的粘结剂树脂。另外,期望不光用作感光层,也用作表面保护层。在具有2层电荷传输层的多层型的电子照相感光体的情况下,优选用于其中任一电荷传输层。

[0443] 在本实施方式的电子照相感光体中,本实施方式涉及的树脂可以使用单独1种,也可以组合使用2种以上。另外,根据所需可以在不损害本实施方式的目的的范围内含有其他聚碳酸酯等粘结剂树脂成分。此外,可以含有抗氧化剂等添加物。

[0444] 本实施方式的电子照相感光体中,在导电性基板上具有感光层。在感光层具有电荷产生层和电荷传输层的情况下,可以在电荷产生层上层叠有电荷传输层,或者反之可以在电荷传输层上层叠有电荷产生层。另外,可以为在一层中同时包含电荷产生物质和电荷传输物质的感光层。进而此外,根据需要可以在表面层上形成有导电性或绝缘性的保护膜。通过在最外层使用本实施方式涉及的树脂,可以得到耐溶剂性、耐磨耗性优异的电子照相感光体。

[0445] 此外,可以形成用于使各层间的粘接性提高的粘接层或者实现阻挡电荷的作用的阻挡层等中间层等。

[0446] 作为本实施方式的电子照相感光体中所使用的导电性基板材料,可以使用公知的材料等各种材料,具体而言,可以使用:由铝、镍、铬、钨、钛、钼、铟、金、铂、银、铜、锌、黄铜、不锈钢、氧化铅、氧化锡、氧化铟、ITO(铟锡氧化物:掺杂锡的氧化铟)或石墨形成的、板、鼓和片;通过蒸镀、溅射或涂布等进行涂布等而进行了导电处理的玻璃、布、纸和塑料的膜、片或无缝带(seam less belt);以及通过电极氧化等进行了金属氧化处理的金属鼓等。

[0447] 上述电荷产生层至少具有电荷产生材料。该电荷产生层可以通过在成为其基底的基板上通过真空蒸镀或溅射法等形成电荷产生材料的层、或者在成为其基底的基板上形成将电荷产生材料使用粘结剂树脂粘结而成的层来得到。作为使用粘结剂树脂的电荷产生层的形成方法,可以使用公知的方法等各种方法。通常适合为例如如下方法:将电荷产生材料与粘结剂树脂一起利用适当溶剂分散或溶解而成的涂布液组合物涂布在规定的成为基底的基板上,使之干燥而得到作为湿式成形体的电荷产生层。

[0448] 作为上述电荷产生层中的电荷产生材料,可以使用公知的各种材料。作为具体的化合物,可以举出:硒单质(例如非晶硒、和三方晶硒等)、硒合金(例如硒-碲等)、硒化合物或含硒组合物(例如 As_2Se_3 等)、包含周期表第12族和第16族元素的无机材料(例如氧化锌、和CdS-Se等)、氧化物系半导体(例如氧化钛等)、硅系材料(例如非晶硅等)、无金属酞菁颜料(例如 τ 型无金属酞菁、和 χ 型无金属酞菁等)、金属酞菁颜料(例如 α 型铜酞菁、 β 型铜酞菁、 γ 型铜酞菁、 ϵ 型铜酞菁、X型铜酞菁、A型氧钛(titanyl)酞菁、B型氧钛酞菁、C型氧钛酞菁、D型氧钛酞菁、E型氧钛酞菁、F型氧钛酞菁、G型氧钛酞菁、H型氧钛酞菁、K型氧钛酞菁、L型氧钛酞菁、M型氧钛酞菁、N型氧钛酞菁、Y型氧钛酞菁、Y型氧代氧钛酞菁(oxotitanylphthalocyanine)、 α 型氧代氧钛酞菁、 β 型氧代氧钛酞菁、X射线衍射图中在布拉格角 2θ 为 27.3 ± 0.2 度处显示强衍射峰的氧钛酞菁、和镓酞菁等)、花青染料、蒽颜料、双偶氮颜料、芘颜料、多环醌颜料、喹吡啶酮颜料、靛蓝颜料、花颜料、吡喃鎗染料、方酸菁(squarylium)颜料、蒽嵌蒽醌颜料、苯并咪唑颜料、偶氮颜料、硫靛颜料、喹啉颜料、色淀颜料、噁嗪颜料、二噁嗪颜料、三苯甲烷颜料、莫鎗(azulenium)染料、三芳基甲烷染料、黄嘌呤染料、噁嗪染料、噁喃鎗染料、聚乙烯吡唑、以及双苯并咪唑颜料等。这些化合物可以将单独1种或者将2种以上的化合物混合而用作电荷产生物质。这些电荷产生物质当中,作为适宜的电荷产生物质,可以举出日本特开平11-172003号公报中具体记载的电荷产生物质。

[0449] 上述电荷传输层可以通过在成为基底的基板上形成将电荷传输物质利用粘结剂树脂粘结而成的层,而得到作为湿式成形体的电荷传输层。

[0450] 作为上述的电荷产生层、电荷传输层的粘结剂树脂,没有特别限制,可以使用公知的各种树脂。具体而言,例如可以举出:聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇缩醛、醇酸树脂、丙烯酸系树脂、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚氨酯、环氧树脂、酚醛树脂、聚酰胺、聚酮、聚丙烯酰胺、缩丁醛树脂、聚酯树脂、偏氯乙烯-氯乙烯共聚物、甲基丙烯酸系树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物、偏氯乙烯-丙烯腈共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物、硅酮树脂、硅醇酸树脂、苯酚-甲醛树脂、苯乙烯-醇酸树脂、三聚氰胺树脂、聚醚树脂、苯并胍胺树脂、环氧丙烯酸酯树脂、氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂、聚-N-乙烯基吡唑、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、聚矾、酪蛋白、明胶、聚乙烯醇、乙基纤维素、硝酸纤维素、羧基甲基纤维素、偏氯乙烯系聚合物乳胶、丙烯腈-丁二烯共聚物、乙烯基甲苯-苯乙烯共聚物、大豆油改性醇酸树脂、硝化聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚异戊二烯、聚硫代碳酸酯、聚芳酯、聚卤代芳酯、聚烯丙醚、聚丙烯酸乙酯、和聚酯丙烯酸酯等。

[0451] 这些也可以单独使用1种,另外,也可以混合使用2种以上。需要说明的是,作为电荷产生层和/或电荷传输层中的粘结剂树脂,适宜使用上述的本实施方式的PC聚合物。

[0452] 作为电荷传输层的形成方法,可以使用公知的各种方式,适合的是如下方法:将电荷传输物质与本实施方式的PC聚合物一起在适当溶剂中分散或溶解而成的涂布液组合物涂布于规定的成为基底的基板上,进行干燥得到作为湿式成形体的电荷传输层。用于形成电荷传输层的电荷传输物质与PC聚合物的配合比例优选以质量比计为20:80~80:20的范围,进一步优选为30:70~70:30的范围。

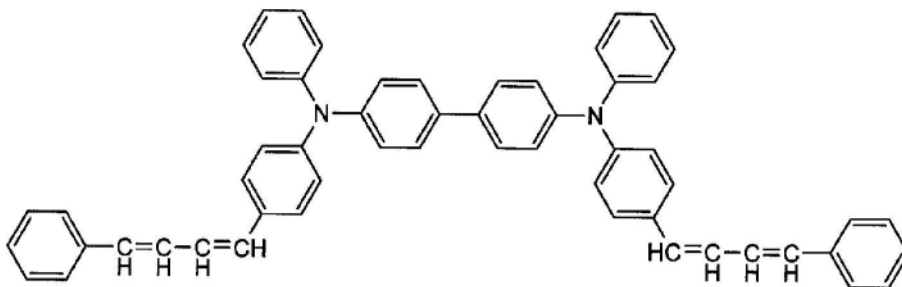
[0453] 在该电荷传输层中,本实施方式的PC聚合物也可以单独使用1种,此外也可以混合使用2种以上。另外,在不损害本发明的目的的范围内,也可以将其他粘结剂树脂与本实施方式的PC聚合物并用。

[0454] 如此形成的电荷传输层的厚度通常为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的程度,优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $15\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。如果该厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上,则初始电势也不会降低,如果为 $100\mu\text{m}$ 以下,则能够防止电子照相特性的下降。

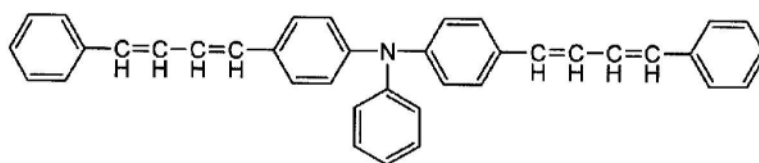
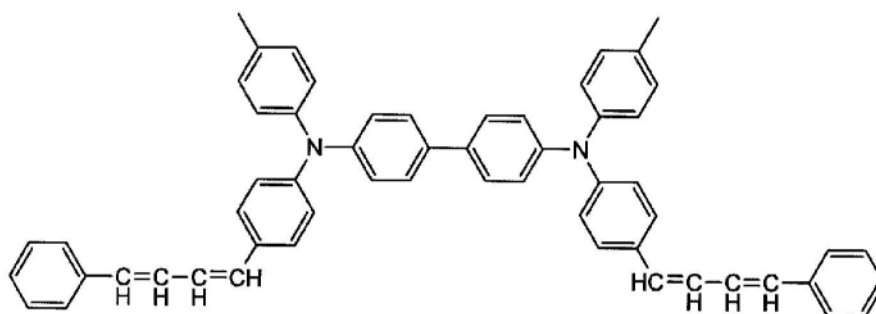
[0455] 作为能够与本实施方式的PC聚合物一起使用的电荷传输物质,可以使用公知的各种化合物。作为这样的化合物,例如优选使用:咪唑化合物、吡啶化合物、咪唑化合物、噁唑化合物、吡唑化合物、噁二唑化合物、吡唑啉化合物、噻二唑化合物、苯胺化合物、脲化合物、芳香族胺化合物、脂肪族胺化合物、芪化合物、茚酮化合物、丁二烯化合物、醌化合物、醌二甲烷化合物、噻唑化合物、三唑化合物、咪唑啉酮化合物、咪唑烷化合物、双咪唑烷化合物、噁唑化合物、苯并噻唑化合物、苯并咪唑化合物、喹唑啉化合物、苯并呋喃化合物、吡啶化合物、吩嗪化合物、聚-N-乙烯基咪唑、聚乙烯基芪、聚乙烯基蒽、聚乙烯基吡啶、聚-9-乙烯基苯基蒽、芪甲醛树脂、乙基咪唑树脂、或者在主链或侧链具有这些结构的聚合物等。这些化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0456] 在这些电荷传输物质当中,特别优选使用在日本特开平11-172003号公报中具体例示的化合物、和以下结构所示的电荷传输物质。

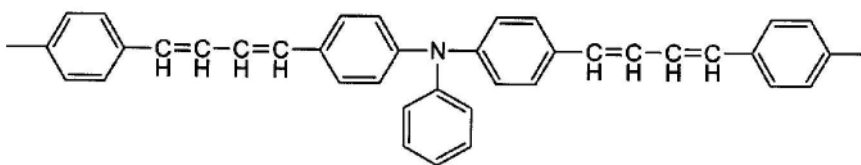
[0457] 【化学式20】



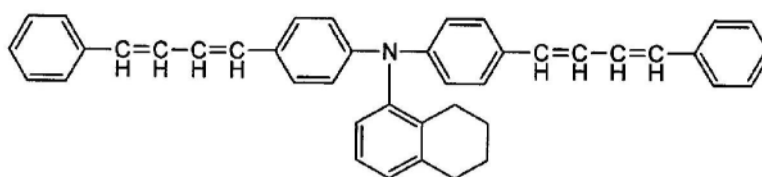
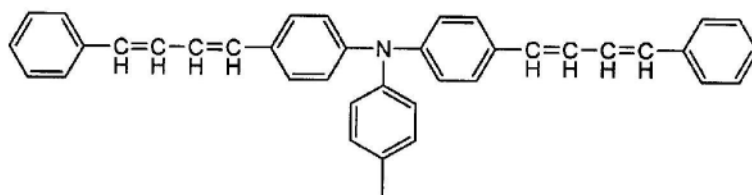
[0458]



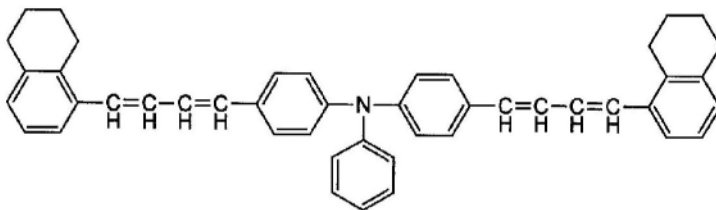
[0459] 【化学式21】



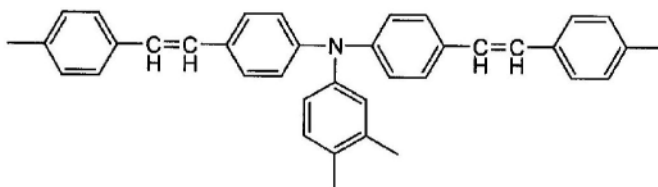
[0460]



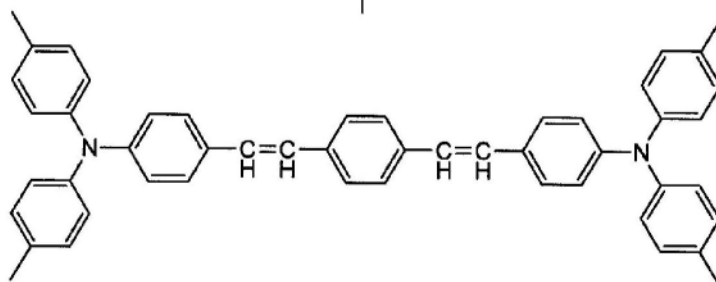
[0461] 【化学式22】

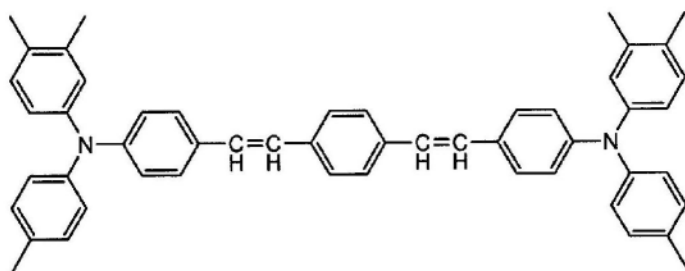


[0462]

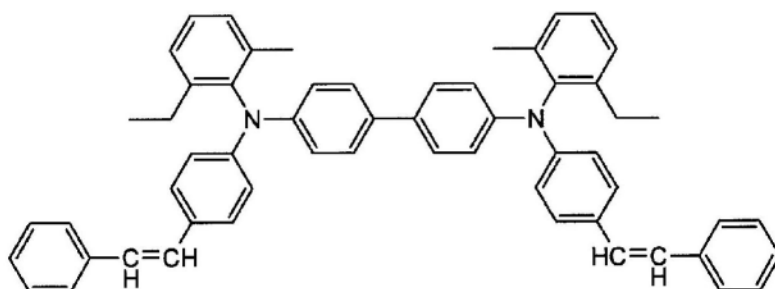
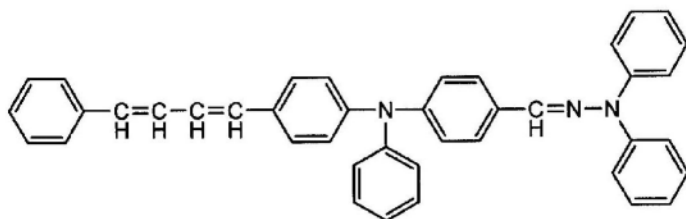


[0463] 【化学式23】



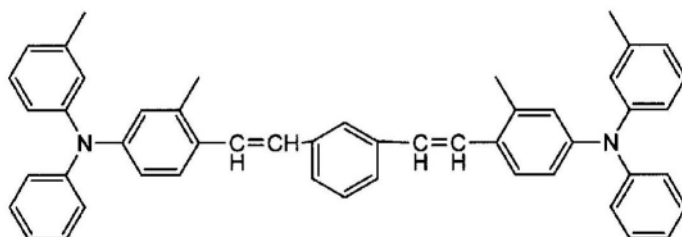


[0464]

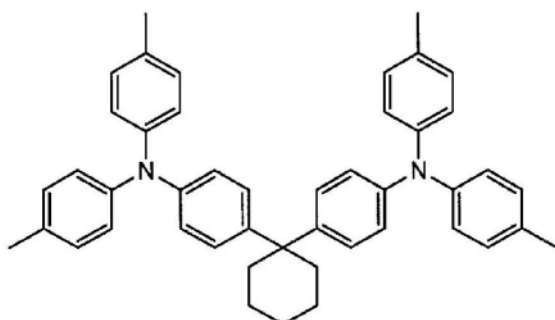
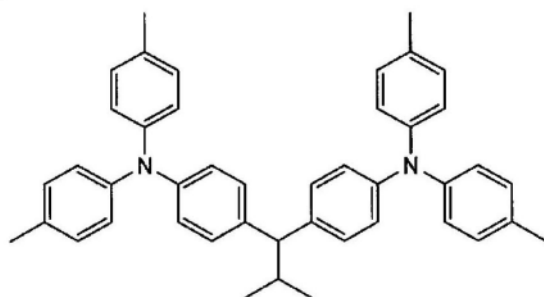


[0465]

【化学式24】

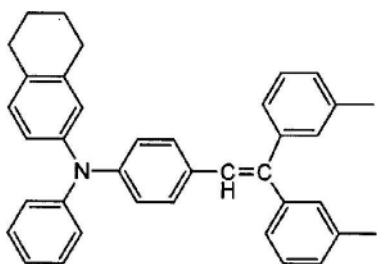


[0466]

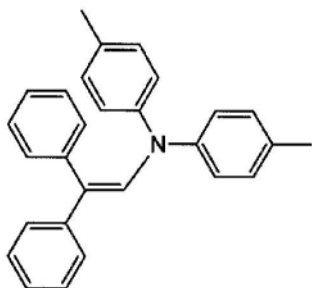
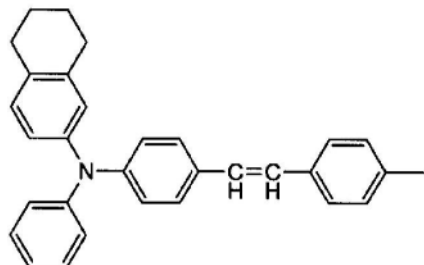


[0467]

【化学式25】

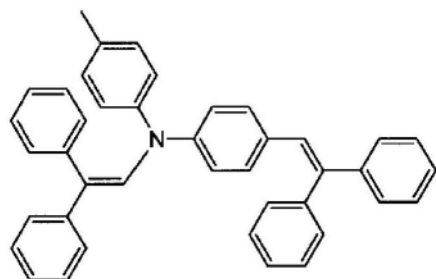


[0468]

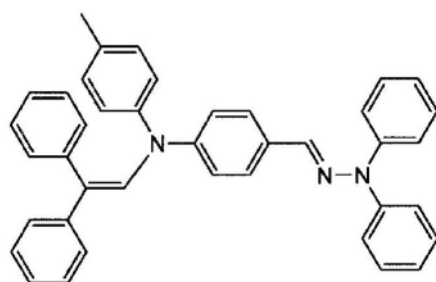
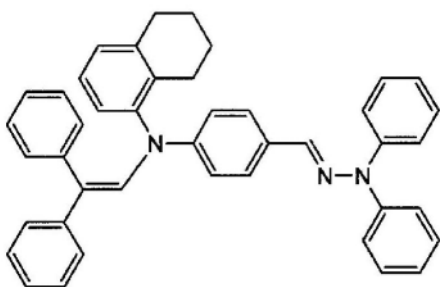


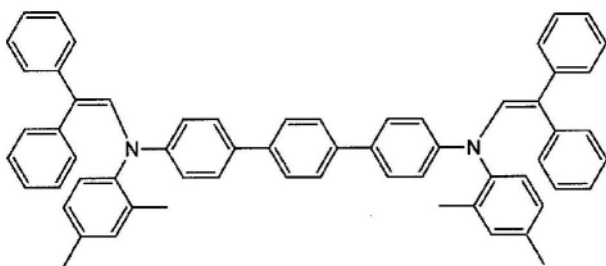
[0469]

【化学式26】

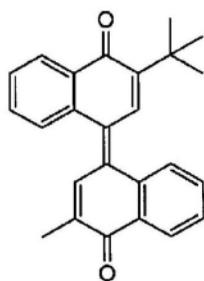
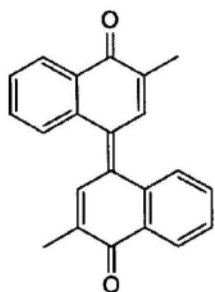
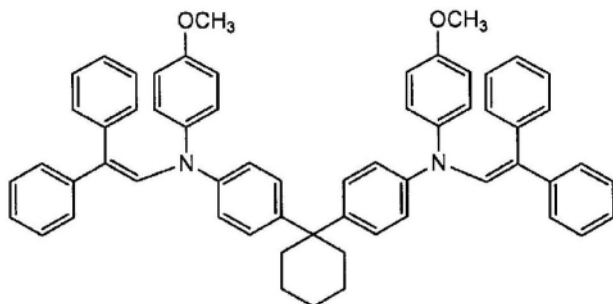


[0470]



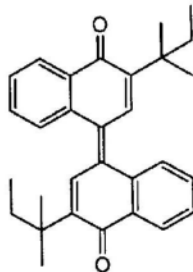
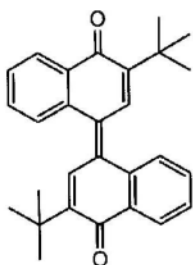


[0476]

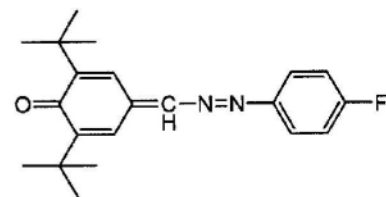
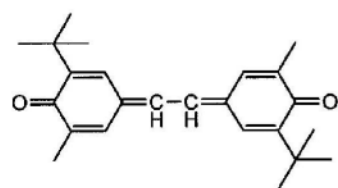
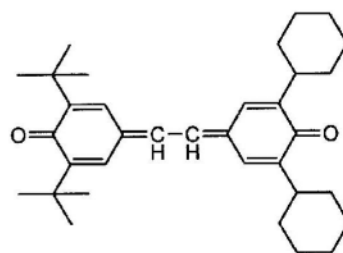
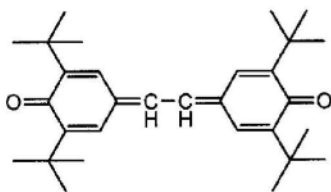


[0477]

【化学式30】

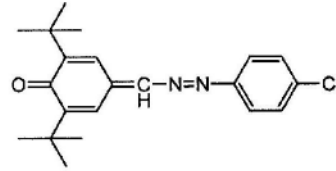
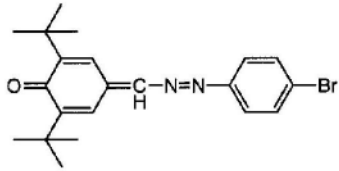


[0478]

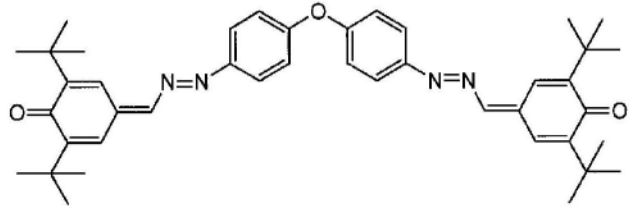
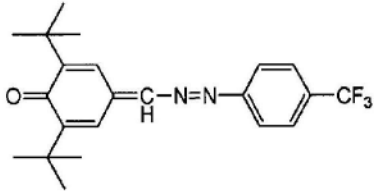


[0479]

【化学式31】

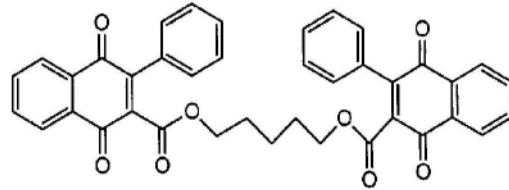
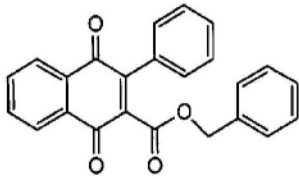


[0480]

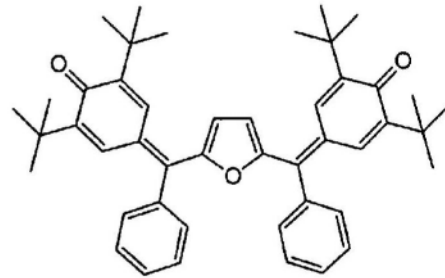
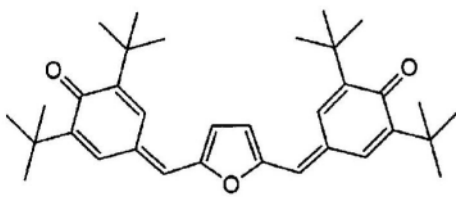


[0481]

【化学式32】

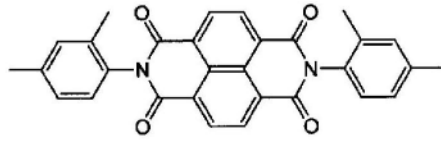
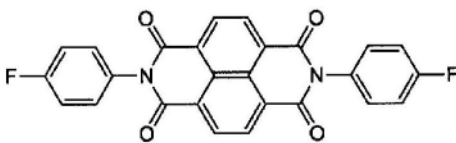


[0482]

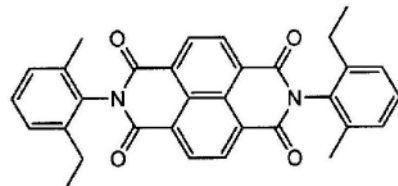
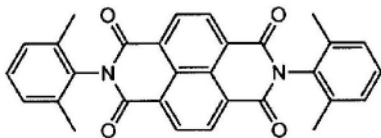


[0483]

【化学式33】



[0484]



[0485] 需要说明的是,在本实施方式涉及的电子照相感光体中,适合在电荷产生层、电荷传输层、和表面保护层的至少任一层中将本实施方式涉及的树脂前体组合物用作粘结剂树脂。

[0486] 在本实施方式涉及的电子照相感光体中,可以在上述导电性基板与感光层之间设置通常使用的底涂层。作为该底涂层,例如可以使用微粒(例如氧化钛、氧化铝、氧化锆、钛酸、锆酸、镉铅、钛黑、二氧化硅、钛酸铅、钛酸钡、氧化锡、氧化钨、和氧化硅等)、聚酰胺树脂、酚醛树脂、酪蛋白、三聚氰胺树脂、苯并胍胺树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、纤维素、硝酸纤维素、聚乙烯醇、以及聚乙烯醇缩丁醛树脂等成分。另外,作为用于该底涂层的树脂,可以使用上述粘结剂树脂,也可以使用本实施方式涉及的树脂前体组合物。这些微粒和树脂可以单独或混合多种进行使用。在以它们的混合物的形式进行使用的情况下,若将无机微粒和树脂并用,则形成平滑性良好的皮膜,因此是适宜的。

[0487] 该底涂层的厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $7\mu\text{m}$ 以下。若该厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,则能够均匀形成底涂层,此外,若为 $10\mu\text{m}$ 以下,则能够抑制电子照相特性下降。

[0488] 另外,可以在上述导电性基体与感光层之间设置通常所使用的公知的阻挡层。作为该阻挡层,可以使用与上述的粘结剂树脂同种的树脂。另外,可以使用本实施方式涉及的树脂前体组合物。该阻挡层的厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。若该厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,则能够形成均匀的阻挡层,另外,若为 $20\mu\text{m}$ 以下,则能够抑制电子照相特性下降。

[0489] 此外,在本实施方式涉及的电子照相感光体中,可以在感光层上层叠保护层。该保护层可以使用与上述的粘结剂树脂同种的树脂。另外,特别优选使用本实施方式涉及的树脂前体组合物。该保护层的厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。并且,在该保护层中,可以含有上述电荷产生物质、电荷传输物质、添加剂、金属及其氧化物、氮化物、或盐、合金、炭黑、以及有机导电性化合物等导电性材料。

[0490] 此外,为了提高该电子照相感光体的性能,在不损失本发明的效果的范围内可以在上述电荷产生层和电荷传输层中添加粘结剂、增塑剂、固化催化剂、流动性赋予剂、针孔控制剂、和光谱灵敏度增敏剂(增敏染料)等。另外,出于防止相对于重复使用的残留电势的增加、带电电势的下降、和灵敏度的下降的目的而添加各种化学物质、抗氧化剂、表面活性剂、翘曲防止剂、和流平剂等添加剂。

[0491] 作为上述粘结剂,例如可以举出:硅酮树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、环氧树脂、聚酮树脂、聚碳酸酯共聚物、聚苯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸酯树脂、聚丙烯酰胺树脂、聚丁二烯树脂、聚异戊二烯树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺树脂、聚氯乙烯树脂、聚丙烯腈树脂、乙基纤维素树脂、硝酸纤维素树脂、脲树脂、酚醛树脂、苯氧树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩甲醛树脂、乙酸乙烯酯树脂、乙酸乙烯酯/氯乙烯共聚树脂、和聚酯碳酸酯树脂等。另外,也可以使用热固性树脂和光固化性树脂中的至少一者。不论如何,只要是电绝缘性的、在通常的状态下能够形成皮膜的树脂且在不损及本实施方式的效果的范围内,则没有特别限定。

[0492] 作为上述增塑剂的具体例,例如可以举出联苯、氯代联苯、邻三联苯、卤代链烷烃、二甲基萘、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二乙二醇酯、磷酸三苯酯、己二酸二异丁酯、癸二酸二甲酯、癸二酸二丁酯、月桂酸丁酯、甲基邻苯二甲酸基乙基乙醇酸酯、邻苯二甲酸二(甲基乙二醇)酯、甲基萘、二苯甲酮、聚丙烯、聚苯乙烯、和氟代烃等。

[0493] 作为上述固化催化剂的具体例,例如可以举出甲磺酸、十二烷基苯磺酸、和二壬基萘二磺酸等,作为流动性赋予剂,例如可以举出Modaflow、和Acronal 4F等,作为针孔控制剂,例如可以举出苯偶姻、和邻苯二甲酸二甲酯。这些增塑剂、固化催化剂、流动性赋予剂、和针孔控制剂在不损失本发明的效果的范围内相对于上述电荷传输物质优选使用5质量%以下。

[0494] 另外,作为光谱灵敏度增敏剂,使用增敏染料的情况下,例如适合的是:三苯甲烷系染料(例如甲基紫、结晶紫、夜蓝、和维多利亚蓝等)、吡啶染料(例如赤藓红、罗丹明B、罗丹明3R、吡啶橙、和普拉佩新(flapeosine,日文原文:フラペオシン)等)、噻嗪染料(例如亚甲基蓝、和亚甲基绿等)、噁嗪染料(开普蓝(Capri Blue)、和麦尔多拉蓝等)、花青染料、部花青染料、苯乙烯基染料、吡喃鎗盐染料、以及硫代吡喃鎗盐染料等。

[0495] 在感光层中,出于提高灵敏度、减少残留电势、降低反复使用时的疲劳等目的,在不损失本发明的效果的范围内可以添加电子接受性物质。作为其具体例,例如优选琥珀酸酐、马来酸酐、二溴马来酸酐、邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、3-硝基邻苯二甲酸酐、4-硝基邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、苯六甲酸酐、四氰基乙烯、四氰基对苯二醌二甲烷、邻二硝基苯、间二硝基苯、1,3,5-三硝基苯、对硝基苯甲腈、苦基氯(picryl chloride)、醌氯亚胺、四氯苯醌(chloranil)、四溴苯醌(bromanil)、苯醌、2,3-二氯苯醌、二氯二氰基对苯醌、萘醌、联苯醌、环庚二烯三酮(tropoquinone)、蒽醌、1-氯蒽醌、二硝基蒽醌、4-硝基二苯甲酮、4,4'-二硝基二苯甲酮、4-硝基苯亚甲基丙二腈、 α -氰基 β -(对氰基苯基)丙烯酸乙酯、9-蒽基甲基丙二腈、1-氰基(对硝基苯基)-2-(对氯苯基)乙烯、2,7-二硝基茚酮、2,4,7-三硝基茚酮、2,4,5,7-四硝基茚酮、9-亚茚基(二氰基亚甲基丙二腈)、聚硝基-9-亚茚基-(二氰基亚甲基丙二腈)、苦味酸、邻硝基苯甲酸、对硝基苯甲酸、3,5-二硝基苯甲酸、五氟苯甲酸、5-硝基水杨酸、3,5-二硝基水杨酸、邻苯二甲酸、和苯六甲酸等电子亲和势大的化合物。这些化合物可以加入电荷产生层和电荷传输层中任一层,其配合比例在不损失本发明的效果的范围内将电荷产生物质或电荷传输物质的量设为100质量份时,为0.01质量份以上且200质量份以下,优选为0.1质量份以上且50质量份以下。

[0496] 另外,为了改良表面特性,可以在不损失本发明的效果的范围内使用四氟乙烯树脂、三氟氯乙烯树脂、四氟乙烯六氟丙烯树脂、氟乙烯树脂、偏二氟乙烯树脂、二氟二氯乙烯树脂和它们的共聚物、以及氟系接枝聚合物等。这些表面改性剂的配合比例相对于上述粘结剂树脂,在不损失本发明的效果的范围内为0.1质量%以上且60质量%以下,优选为5质量%以上且40质量%以下。如果该配合比例为0.1质量%以上,则表面耐久性和表面能下降等表面改性变得充分,如果为60质量%以下,则也不会招致电子照相特性的下降。

[0497] 作为上述抗氧化剂,例如优选受阻酚系抗氧化剂、芳香族胺系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂、硫化物系抗氧化剂、和有机磷酸系抗氧化剂等。这些抗氧化剂的配合比例在不损失本发明的效果的范围内,相对于上述电荷传输物质,通常为0.01质量%以上且10质量%以下,优选为0.1质量%以上且2质量%以下。

[0498] 作为这样的抗氧化剂的具体例,适合的是在日本特开平11-172003号公报的说明书中记载的化学通式[化94]~[化101]的化合物。

[0499] 这些抗氧化剂可以使用单独1种,也可以混合使用2种以上,并且,这些除了可以添加在上述感光层中以外,也可以添加在表面保护层、底涂层或阻挡层中。

[0500] 作为在形成上述电荷产生层和电荷传输层的至少一者时使用的上述溶剂的具体例,例如可以举出芳香族系溶剂(例如苯、甲苯、二甲苯、和氯苯等)、酮(例如丙酮、甲乙酮、和环己酮等)、醇(例如甲醇、乙醇、和异丙醇等)、酯(例如乙酸乙酯、和乙基溶纤剂等)、卤代烃(例如四氯化碳、四溴化碳、氯仿、二氯甲烷、四氯乙烷等)、醚(例如四氢呋喃、二氧戊环、和二氧六环等)、亚砷(例如二甲亚砷等)、以及酰胺(例如二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺等)等。这些溶剂可以使用单独1种,或者可以混合2种以上作为混合溶剂使用。

[0501] 单层型电子照相感光体的感光层可以使用上述的电荷产生物质、电荷传输物质、和添加剂,将本实施方式涉及的树脂前体组合物用作粘结剂树脂,由此容易地形成。另外,作为电荷传输物质,优选添加上述的空穴传输性物质和电子传输物质的至少一者。作为电子传输物质,可以优选地应用日本特开2005-139339号公报中例示的电子传输物质。

[0502] 各层的涂布可以使用公知的装置等各种涂布装置进行,具体而言,例如可以使用涂敷器(applicator)、喷涂机、棒涂机、chip coater(チップコーター)、辊涂机、浸涂机、和刮刀(doctor blade)等来进行。

[0503] 电子照相感光体中的感光层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,优选为 $8\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,若其为 $5\mu\text{m}$ 以上则能够防止初始电位降低,若为 $100\mu\text{m}$ 以下则能够抑制电子照相特性下降。电子照相感光体的制造中使用的电荷产生物质:树脂前体组合物的比率以质量比计优选为20:80~80:20的范围,更优选为30:70~70:30的范围。

[0504] 如此得到的电子照相感光体由于在感光层中具有包含本实施方式涉及的树脂前体组合物的交联树脂作为粘结剂树脂,因此耐溶剂性、耐久性(耐磨耗性)优异,并且具有优异的电特性(电子照相特性),是维持长期优异电子照相特性的感光体。并且,电子照相感光体优选用于复印机(单色、多色、全彩色、模拟、数字)、打印机(激光、LED、液晶快门)、传真机、制版机、和具有这些多个功能的设备等各种电子照相领域。

[0505] [电子照相感光体的制造方法]

[0506] 本实施方式涉及的电子照相感光体的制造方法是具备如下工序的方法:将本实施方式涉及的涂布液组合物利用湿式成形法涂布于导电性基体的工序;通过进行加热将该涂布液组合物中的有机溶剂除去的工序;和,通过在与该将有有机溶剂除去的工序中的加热的同时、或者之后继续进行加热,使该涂布液组合物中的树脂前体组合物进行交联反应的工序。

[0507] 在涂布于导电性基体的工序中,涂布液组合物的涂布厚度可以根据本实施方式涉及的电子照相感光体的感光层的厚度进行适当设定。

[0508] 在将有有机溶剂除去的工序中,可以根据本实施方式涉及的涂布液组合物中的有机溶剂的种类进行适当设定。

[0509] 在进行树脂前体组合物的交联反应的工序中,加热温度与面向本实施方式涉及的成形物中的电子照相感光体的交联温度同样。

[0510] 实施例

[0511] 接着,通过实施例和比较例对本发明进行进一步的详细说明,本发明不限于这些实施例,能够在不脱离本发明的思想的范围内进行各种变形和应用。

[0512] [制造例:低聚物的制备]

[0513] <制造例1:双酚Z低聚物(双氯甲酸酯)的合成>

[0514] 将1,1-双(4-羟基苯基)环己烷(双酚Z) 60.0g (224毫摩尔) 在二氯甲烷1080mL中悬浮,向其中添加碳酸氯66.0g (667毫摩尔) 并使之溶解。在温度5℃~15℃的范围向其中滴加使三乙胺44.0g (435毫摩尔) 溶于二氯甲烷120mL而成的溶液。接着,在搅拌30分钟后,将二氯甲烷馏去至规定浓度为止。在残液中添加纯水210mL、浓盐酸1.2g、连二亚硫酸盐450mg进行清洗。之后,利用纯水210mL重复清洗5次,得到了在分子末端具有氯甲酸酯基的双酚Z低聚物的二氯甲烷溶液。所得到的溶液的氯甲酸酯浓度为1.12摩尔/L,固体成分浓度为0.225kg/L,平均聚合单元数为1.03。以下将该所得到的原料称为Z-CF。

[0515] 需要说明的是,下述通式(X1)所示的双氯甲酸酯化合物的平均聚合单元数(nX)使用以下数学式(数学式1)求出。

[0516] 平均聚合单元数(nX) = 1 + (Mav - M1) / M2 ··· (数学式1)

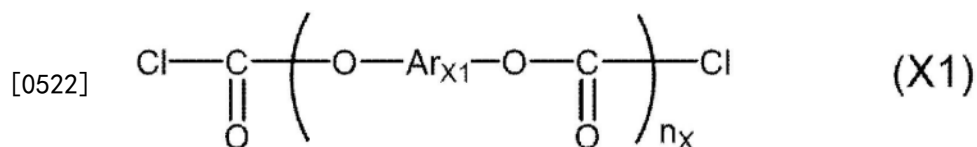
[0517] (在上述数学式(数学式1)中,Mav为(2×1000/(CF价)),M2为(M1-98.92),M1是在下述通式(X1)中n_x=1时的双氯甲酸酯化合物的分子量,CF价(N/kg)为(CF值/浓度),CF值(N)是反应溶液1L中所包含的下述通式(X1)所示的双氯甲酸酯化合物中的氯原子数,浓度(kg/L)是将反应溶液1L浓缩而得到的固体成分的量。此处,98.92是在双氯甲酸酯化合物彼此的缩聚中脱去的2个氯原子、1个氧原子和1个碳原子的合计的原子量。)

[0518] 需要说明的是,在求出使用2种以上的原料合成双氯甲酸酯时的平均聚合单元数时,基于将所使用的原料的分子量以摩尔比计进行平均而得的分子量算出M1而求出。作为例子,使用分子量268的单体366摩尔、分子量214的单体108摩尔进行合成的情况下,M1由如下计算式算出。

[0519] $M1 = (268 \times (366 \div (366+108))) + 214 \times (108 \div (366+108)) + 124.9$

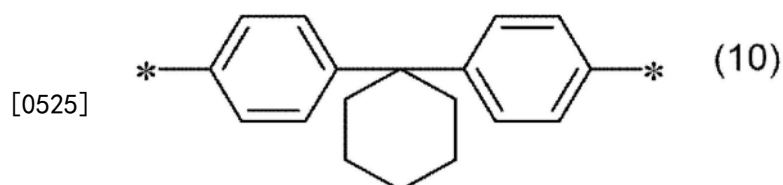
[0520] 该M1的计算式中的“124.9”是,所使用的单体的氢原子2个消去并将碳原子、氧原子和氯原子各自增加2个时的分子量增量。

[0521] 【化学式34】



[0523] 在上述通式(X1)中,ArX₁为二价基团。例如,制造例1涉及的双氯甲酸酯化合物(双酚Z低聚物)的情况下,下述通式(10)所示的二价基团相当于ArX₁。

[0524] 【化学式35】



[0526] 上述通式(1A)所示的双氯甲酸酯低聚物的情况下,Ar₃₃相当于Ar_{X1},n₃₁相当于n_X。

[0527] 上述通式(2A)所示的双氯甲酸酯低聚物的情况下,Ar₃₄相当于Ar_{X1},n₃₂相当于n_X。

[0528] <制造例2:双酚Z·3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯低聚物(双氯甲酸酯)的合成>

[0529] 将1,1-双(4-羟基苯基)环己烷(双酚Z) 98g (366毫摩尔)、3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯22g (103毫摩尔) 在二氯甲烷2400mL中悬浮,向其中添加碳酸氯138g (1395毫摩尔) 并

使之溶解。在温度16℃~19℃的范围向其中滴加使三乙胺93.8g(929毫摩尔)溶于二氯甲烷256mL而成的溶液。接着,在搅拌140分钟后,将二氯甲烷馏去至规定浓度为止。在残液中添加纯水1100mL、浓盐酸2.4g、连二亚硫酸盐450mg进行清洗。之后,利用纯水210mL重复清洗5次,得到了在分子末端具有氯甲酸酯基的双酚Z低聚物、和3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯低聚物的二氯甲烷溶液。所得到的溶液的氯甲酸酯浓度为0.57摩尔/L,固体成分浓度为0.11kg/L,平均聚合单元数为1.02。以下将该所得到的原料称为ZOCBP-CF。

[0530] <制造例3:3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯低聚物(双氯甲酸酯)的合成>

[0531] 将3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯100.4g(469毫摩尔)在二氯甲烷2400mL中悬浮,向其中添加碳酰氯138g(1395毫摩尔)使之溶解。在温度16℃~19℃的范围内向其中滴加使三乙胺93.8g(929毫摩尔)溶于二氯甲烷256mL而成的液体。接着,搅拌140分钟后,馏去二氯甲烷直至规定浓度为止。在余液中添加纯水1100mL、浓盐酸2.4g、连二亚硫酸盐450mg进行清洗。之后,用纯水210mL重复进行5次清洗,得到了在分子末端具有氯甲酸酯基的双酚Z低聚物、和3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯低聚物的二氯甲烷溶液。所得到的溶液的氯甲酸酯浓度为0.52摩尔/L,固体成分浓度为0.089kg/L,平均聚合单元数为1.01。以后将该所得到的原料称为OCBP-CF。

[0532] <制造例4:2,2-双(4-羟基苯基)丁烷(BisB)·4,4'-二羟基二苯基醚低聚物(双氯甲酸酯)的合成>

[0533] 将2,2-双(4-羟基苯基)丁烷(双酚B)57g(235毫摩尔)、4,4'-二羟基二苯基醚47g(233毫摩尔)在二氯甲烷2400mL中悬浮,向其中添加碳酰氯138g(1395毫摩尔)使之溶解。在温度16℃~19℃的范围内向其中滴加使三乙胺93.8g(929毫摩尔)溶于二氯甲烷256mL而成的液体。接着,搅拌140分钟后,馏去二氯甲烷直至规定浓度为止。在余液中添加纯水1100mL、浓盐酸2.4g、连二亚硫酸盐450mg进行清洗。之后,用纯水210mL重复进行5次清洗,得到了在分子末端具有氯甲酸酯基的双酚B低聚物、和4,4'-二羟基二苯基醚低聚物的二氯甲烷溶液。所得到的溶液的氯甲酸酯浓度为1.23摩尔/L,固体成分浓度为0.233kg/L,平均聚合单元数为1.05。以后将该所得到的原料称为BDHDE-CF。

[0534] [合成例1]

[0535] (PC聚合物的制造)

[0536] 在安装有机械搅拌器、搅拌叶片、挡板的反应容器中,注入制造例2的ZOCBP-CF(368mL)和二氯甲烷(82mL)。在其中添加作为封端剂的对叔丁基苯酚(以下记为PTBP)(0.314g),进行搅拌使之被充分混合。进行冷却直至反应器内的温度为10℃为止后,在该溶液中添加全部量的所制备的3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯和9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苄基)蒽溶液(溶液制备法:制备2.5N的氢氧化钾水溶液120mL(氢氧化钾16.9g),在冷却至室温以下后,添加作为抗氧化剂的连二亚硫酸盐0.25g、3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯9.0g和9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苄基)蒽15.8g,完全溶解从而制成),一边搅拌一边添加三乙胺水溶液(7vol%)5.4mL,继续进行3小时搅拌。

[0537] 将所得到的反应混合物用二氯甲烷1L、水0.1L稀释并进行清洗。分离下层,依次利用水0.25L清洗1次、利用0.03N盐酸0.25L清洗1次、利用水0.25L清洗3次。将所得到的二氯甲烷溶液在搅拌下滴加投入至甲醇中,对所得到的再沉淀物进行过滤、干燥,由此得到了下述结构的PC聚合物(PC-1)。

[0538] (PC聚合物的鉴定)

[0539] 将如此所得到的PC聚合物(PC-1)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为1.06dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-1的结构和组成,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行分析,结果确认是由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0540] 需要说明的是,对于比浓粘度,使用离合公司制的自动粘度测定装置VMR-042,利用自动粘度用乌式(Ubbelohde)改良型粘度计(RM型)进行测定。 $^1\text{H-NMR}$ 谱是利用日本电子株式会社制的核磁共振装置JNM-ECZ400S进行测定的。

[0541] $^1\text{H-NMR}$ 谱的测定条件如下所述。

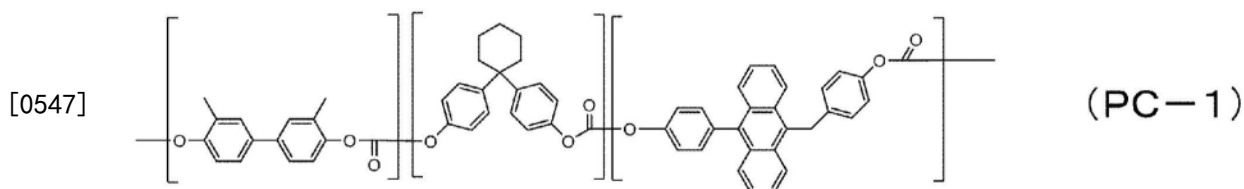
[0542] ($^1\text{H-NMR}$ 谱的测定条件)

[0543] • 溶剂: CD_2Cl_2

[0544] • 测定浓度(样品量/溶剂量):1.5mg/mL

[0545] • 累计次数:64次(约3min)

[0546] 【化学式36】



[0548] 组成比(摩尔%)为OCBP:BisZ:BIPANT=3:5:2。

[0549] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为0.71mmol/g。

[0550] [合成例2]

[0551] (PC聚合物的制造)

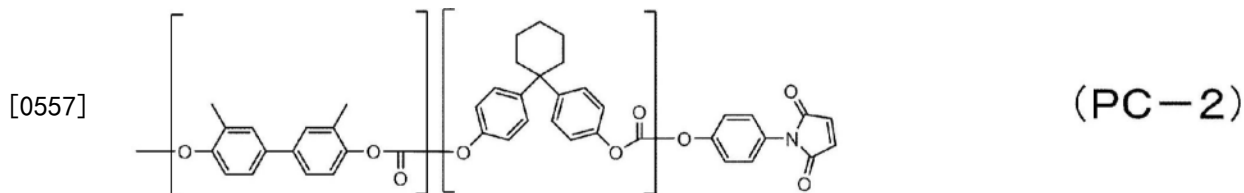
[0552] 在安装有机械搅拌器、搅拌叶片、挡板的反应容器中,注入制造例2的ZOCBP-CF(184mL)和二氯甲烷(41mL)。向其中添加作为封端剂的N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺(以下记为Male1)(2.968g),进行搅拌使之被充分混合。进行冷却直至反应器内的温度为10℃为止后,在该溶液中添加全部量的所制备的3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯溶液(溶液制备法:制备2.5mol/L的碳酸钾水溶液60mL(碳酸钾20.9g),冷却至室温以下后,添加作为抗氧化剂的连二亚硫酸盐0.1g、3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯7.3g从而制成),一边搅拌一边添加三乙胺水溶液(7vol%)2.7mL,继续搅拌3小时。

[0553] 将所得到的反应混合物利用二氯甲烷0.5L、水0.1L进行稀释并进行清洗。分离下层,进而依次利用水0.15L清洗1次、利用0.03N盐酸0.15L清洗1次、利用水0.15L清洗3次。将所得到的二氯甲烷溶液在搅拌下滴加投入至甲醇中,对所得到的再沉淀物进行过滤、干燥,由此得到了下述结构的PC聚合物(PC-2)。

[0554] (PC聚合物的鉴定)

[0555] 将如此所得到的PC聚合物(PC-2)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为0.23dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-2的结构和组成,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0556] 【化学式37】



[0558] 组成比(摩尔%)为OCBP:BisZ:Male1=5:4:1。

[0559] 亲双烯体基团(马来酰亚胺基)浓度为0.39mmol/g。

[0560] [合成例3]

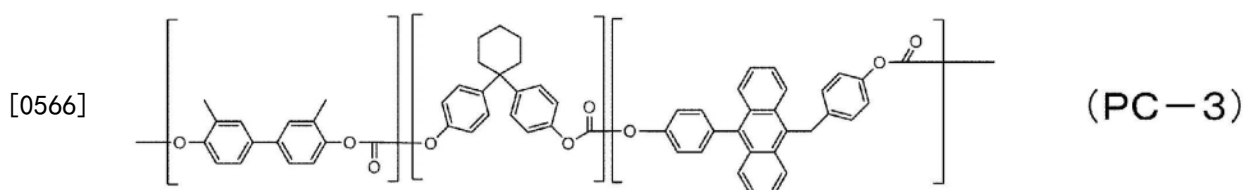
[0561] (PC聚合物的制造)

[0562] 在合成例1中将3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯的使用量变更为13.5g、将9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苯基)蒽的使用量变更为7.9g,除此以外与合成例1同样地进行,得到了下述结构的PC聚合物(PC-3)。

[0563] (PC聚合物的鉴定)

[0564] 将如此所得到的PC聚合物(PC-3)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为1.08dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-3的结构和组成,通过¹H-NMR谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0565] 【化学式38】



[0567] 组成比(摩尔%)为OCBP:BisZ:BIPANT=4:5:1。

[0568] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为0.39mmol/g。

[0569] [合成例4]

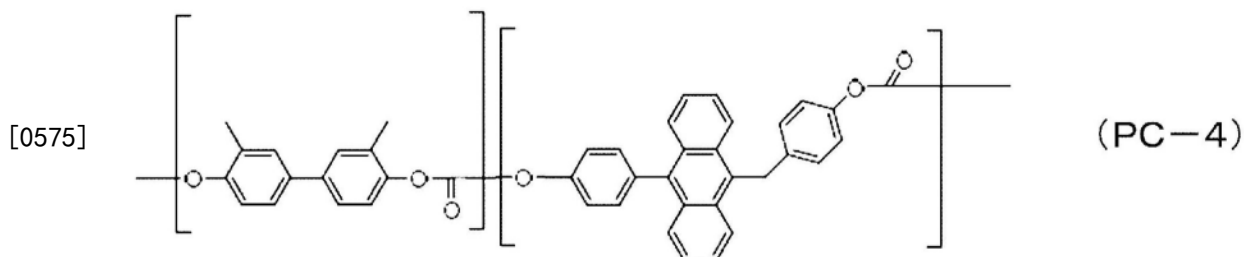
[0570] (PC聚合物的制造)

[0571] 在合成例1中,代替ZOCBP-CF而变更为制造例3的OCBP-CF(227mL)、不使用初始使用的二氯甲烷(82mL)、将PTBP的使用量变更为0.53g、不使用3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯、将9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苯基)蒽的使用量变更为19.6g、将2.5N的氢氧化钾水溶液变更为75mL(氢氧化钾10.5g)、将三乙胺的使用量变更为2.7mL,除此以外与合成例1同样地进行,得到了下述结构的PC聚合物(PC-4)。

[0572] (PC聚合物的鉴定)

[0573] 将如此所得到的PC聚合物(PC-4)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为0.95dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-4的结构和组成,通过¹H-NMR谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0574] 【化学式39】



[0576] 组成比(摩尔%)为OCBP:BIPANT=55:45。

[0577] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为1.44mmol/g。

[0578] [合成例5]

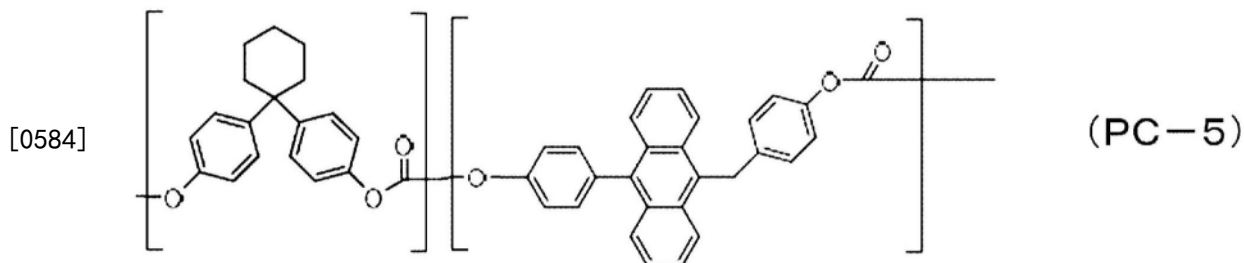
[0579] (PC聚合物的制造)

[0580] 在合成例1中,代替ZOCBP-CF而变更为制造例1的Z-CF(76mL)、将初始使用的二氯甲烷量变更为114mL、将PTBP的使用量变更为0.151g、不使用3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯、将9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苯基)蒽的使用量变更为16.0g、将2.5N的氢氧化钾水溶液变更为2.36N的氢氧化钾水溶液65mL(氢氧化钾8.6g)、将三乙胺的使用量变更为1.0mL,除此以外与合成例1同样地进行,得到了下述结构的PC聚合物(PC-5)。

[0581] (PC聚合物的鉴定)

[0582] 将如此所得到的PC聚合物(PC-5)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为0.95dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-5的结构和组成,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0583] 【化学式40】



[0585] 组成比(摩尔%)为BisZ:BIPANT=6:4。

[0586] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为1.44mmol/g。

[0587] [合成例6]

[0588] (PC聚合物的制造)

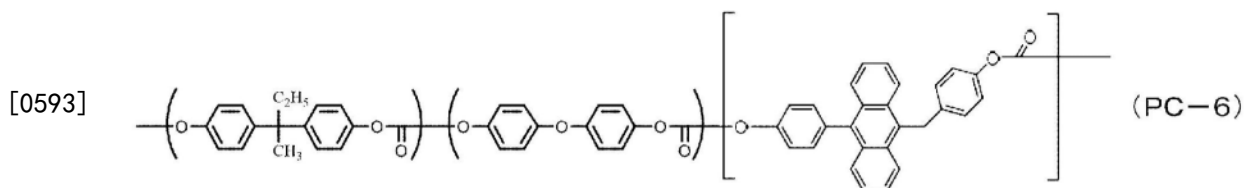
[0589] 在合成例1中,代替ZOCBP-CF而变更为制造例4的BDHDE-CF(87mL)、将初始使用的二氯甲烷量变更为138mL、将PTBP的使用量变更为0.142g、将3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯变更为4,4'-二羟基二苯基醚5.3g、将9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苯基)蒽的使用量变更为9.8g、将2.5N的氢氧化钾水溶液变更为2.25N的氢氧化钾水溶液75mL(氢氧化钾9.5g)、将三乙胺的使用量变更为1.0mL,除此以外与合成例1同样地进行,得到了下述结构的PC聚合物(PC-6)。

[0590] (PC聚合物的鉴定)

[0591] 将如此所得到的PC聚合物(PC-6)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20

℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为1.25dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-6的结构和组成,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0592] 【化学式41】



[0594] 组成比(摩尔%)为BisB:DHDE:BIPANT=3:5:2。

[0595] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为0.82mmol/g。

[0596] [合成例7]

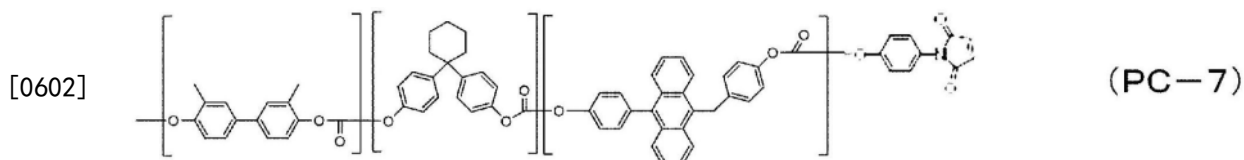
[0597] (PC聚合物的制造)

[0598] 在安装有机机械搅拌器、搅拌叶片、挡板的反应容器中,注入制造例2的ZOCBP-CF(184mL)和二氯甲烷(41mL)。在其中添加作为封端剂的N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺(以下记为Male1)(0.546g),进行搅拌使之被充分混合。进行冷却直至反应器内的温度为10℃为止后,添加2.5mol/L的碳酸钾水溶液10mL(碳酸钾3.5g),一边搅拌一边添加三乙胺水溶液(7vol%)2.7mL,搅拌30分钟。之后,添加全部量的将3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯4.5g和9-(4-羟基苯基)-10-(4-羟基苯基)蒹7.9g溶于1.7N的NaOH水溶液75mL(使用NaOH 5.0g,添加连二亚硫酸钠100mg)而成的溶液,进一步搅拌1小时。将所得到的反应混合物利用二氯甲烷0.5L、水0.1L进行稀释并进行清洗。分离下层,进而依次利用水0.15L清洗1次、利用0.03N盐酸0.15L清洗1次、利用水0.15L清洗3次。将所得到的二氯甲烷溶液在搅拌下滴加投入至甲醇中,对所得到的再沉淀物进行过滤、干燥,由此得到了下述结构的PC聚合物(PC-7)。

[0599] (PC聚合物的鉴定)

[0600] 将如此所得到的PC聚合物(PC-7)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为0.66dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-7的结构和组成,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0601] 【化学式42】



[0603] 组成比(摩尔%)为OCBP:BisZ:BIPANT:Male1=22:53:23:2。

[0604] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为0.74mmol/g。

[0605] 亲双烯体基团(马来酰亚胺骨架)浓度为0.082mmol/g。

[0606] [合成例8]

[0607] (PC聚合物的制造)

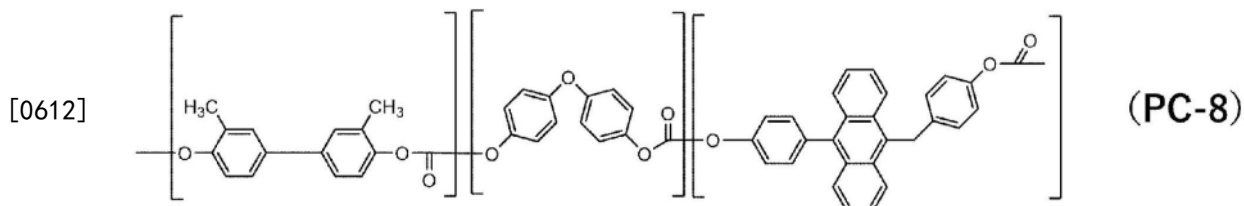
[0608] 在合成例1中,代替ZOCBP-CF而变更为制造例3的OCBP-CF(112mL)、不使用初始使用的二氯甲烷(82mL)、将PTBP的使用量变更为0.21g、将3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯变

更为4,4'-二羟基二苯基醚(DHDE) 5.2g、将9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苯基)蒽的使用量变更为2.4g、将2.1N的氢氧化钾水溶液变更为50mL(氢氧化钾5.8g)、将三乙胺的使用量变更为1.4mL,除此以外与合成例1同样地进行,得到了下述结构的PC聚合物(PC-8)。

[0609] (PC聚合物的鉴定)

[0610] 将如此所得到的PC聚合物(PC-8)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为1.04dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-8的结构和组成,通过¹H-NMR谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0611] 【化学式43】



[0613] 组成比(摩尔%)为OCBP:DHDE:BIPANT=55:33:12。

[0614] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为0.46mmol/g。

[0615] [合成例9]

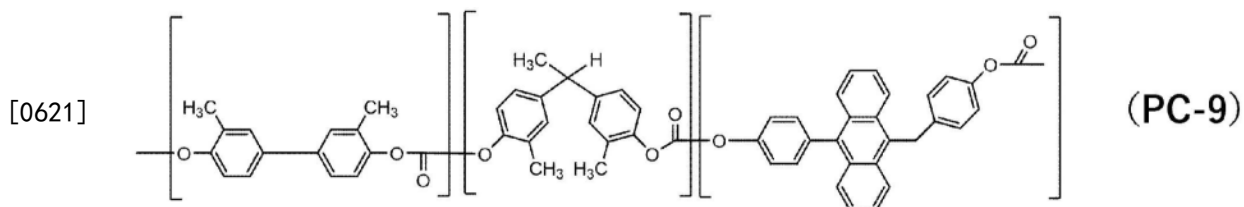
[0616] (PC聚合物的制造)

[0617] 在合成例1中,代替ZOCBP-CF而变更为制造例3的OCBP-CF(112mL)、不使用初始使用的二氯甲烷(82mL)、将PTBP的使用量变更为0.224g、将3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯变更为1,1-双(3-甲基-4-羟基苯基)乙烷(以下记为BisOCE)6.2g、将9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苯基)蒽的使用量变更为2.4g、将2.1N的氢氧化钾水溶液变更为50mL(氢氧化钾5.8g)、将三乙胺的使用量变更为1.4mL,除此以外与合成例1同样地进行,得到了下述结构的PC聚合物(PC-9)。

[0618] (PC聚合物的鉴定)

[0619] 将如此所得到的PC聚合物(PC-9)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为1.07dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-9的结构和组成,通过¹H-NMR谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0620] 【化学式44】



[0622] 组成比(摩尔%)为OCBP:BisOCE:BIPANT=56:34:10。

[0623] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为0.39mmol/g。

[0624] [合成例10]

[0625] (PC聚合物的制造)

[0626] 在安装有机械搅拌器、搅拌叶片、挡板的反应容器中,注入制造例3的OCBP-CF

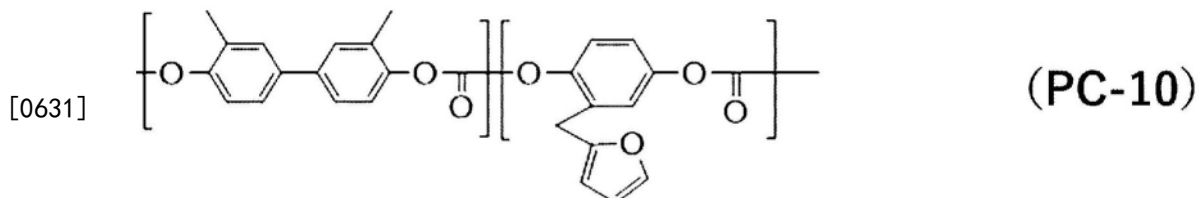
(57mL)。在其中添加作为封端剂的对叔丁基苯酚(以下记为PTBP)(0.107g)和2-(2-呋喃基甲基)对苯二酚(以下记为FR)(2.48g),一边将氮气向反应容器的气相中以0.2L/分钟的流速吹入,一边搅拌20分钟使之被充分混合。在利用溶存氧计(饭岛电子工业株式会社制DO计MODEL B-506)的DO模式对气相的氧浓度读取的值达到0.5mg/L以下后,将测定探头浸渍于反应溶液以测定液中的氧浓度,确认与气相同样地为0.5mg/L以下的读取值。进行冷却直至反应器内的温度为10℃为止后,添加2.3N的碳酸钾水溶液(将碳酸钾1.26g溶于离子交换水(4mL),添加连二亚硫酸钠50mg而制成),一边搅拌一边添加三乙胺水溶液(7vol%)0.7mL,继续搅拌30分钟。在该溶液中添加全部量的所制备的溶液(制备1.9N的氢氧化钠水溶液20mL(氢氧化钠1.5g),冷却至室温以下后,添加作为抗氧化剂的连二亚硫酸盐50mg,完全溶解从而制成),进一步继续搅拌30分钟。

[0627] 将所得到的反应混合物在氮气氛下利用另行通过氮置换而将氧浓度降低至0.1mg/L以下的二氯甲烷200mL、水50mL进行稀释并进行了清洗。分离下层,进而依次利用水100mL清洗1次、利用0.03N盐酸100mL清洗1次、利用水100mL清洗3次。将所得到的二氯甲烷溶液在搅拌下滴加投入至甲醇中,对所得到的再沉淀物进行过滤、干燥,由此得到了下述结构的PC聚合物(PC-10)。

[0628] (PC聚合物的鉴定)

[0629] 将如此所得到的PC聚合物(PC-10)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为1.56dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-10的结构和组成,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0630] 【化学式45】



[0632] 组成比(摩尔%)为OCBP:FR=57:43。

[0633] 呋喃基浓度为1.89mmol/g。

[0634] [合成例11]

[0635] (PC聚合物的制造)

[0636] 在安装有机械搅拌器、搅拌叶片、挡板的反应容器中,注入制造例3的OCBP-CF(56mL)。将作为封端剂的对叔丁基苯酚(以下记为PTBP)(0.077g)和1,4-二羟基蒽(以下记为1,4ANT)(0.68g)溶于丙酮5mL并添加至其中,一边将氮气向反应容器的气相中以0.2L/分钟的流速吹入,一边搅拌20分钟使之被充分混合。在利用溶存氧计(饭岛电子工业株式会社制DO计MODEL B-506)的DO模式对气相的氧浓度读取的值达到0.5mg/L以下后,将测定探头浸渍于反应溶液以测定液中的氧浓度,确认与气相同样地为0.5mg/L以下的读取值。进行冷却直至反应器内的温度为10℃为止后,添加1.6N的碳酸钾水溶液(将碳酸钾1.07g溶于离子交换水(5mL),添加连二亚硫酸钠50mg而制成),一边搅拌一边添加三乙胺水溶液(7vol%)0.7mL,继续搅拌30分钟。在该溶液中添加全部量的所制备的1,1-双(3-甲基-4-羟基苯基)

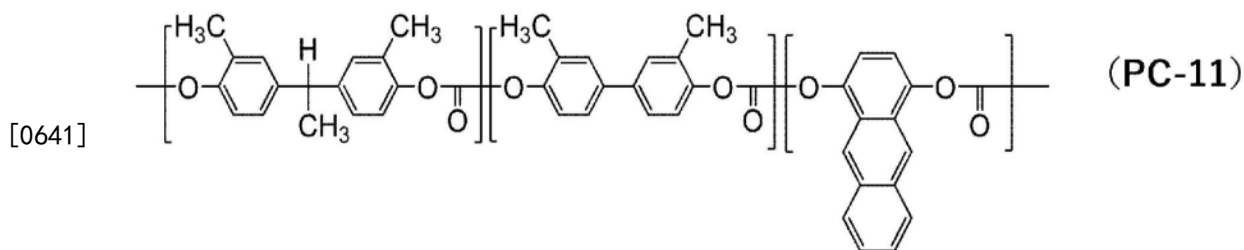
乙烷(3.1g)溶液(溶液制备法:制备2.4N的氢氧化钠水溶液16mL(氢氧化钠1.5g),冷却至10℃以下后,添加作为抗氧化剂的连二亚硫酸盐50mg,完全溶解从而制成),进一步继续搅拌2小时30分钟。

[0637] 将所得到的反应混合物在氮气氛下利用另行通过氮置换而将氧浓度降低至0.1mg/L以下的二氯甲烷200mL、水50mL进行稀释并进行了清洗。分离下层,进而依次利用水100mL清洗1次、利用0.03N盐酸100mL清洗1次、利用水100mL清洗3次。将所得到的二氯甲烷溶液在搅拌下滴加投入至甲醇中,对所得到的再沉淀物进行过滤、干燥,由此得到了下述结构的PC聚合物(PC-11)。

[0638] (PC聚合物的鉴定)

[0639] 将如此所得到的PC聚合物(PC-1)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为0.72dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-11的结构和组成,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0640] 【化学式46】



[0642] 组成比(摩尔%)为BisOCE:OCBP:1,4ANT=28:60:12。

[0643] 蒽基浓度为0.49mmol/g。

[0644] [合成例12]

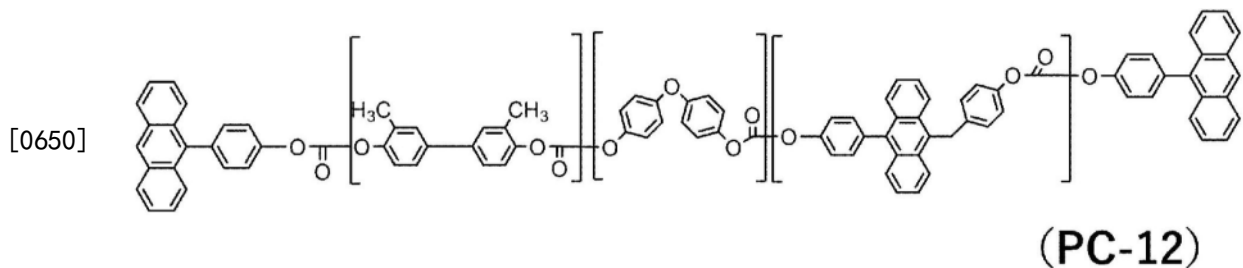
[0645] (PC聚合物的制造)

[0646] 在合成例8中,将OCBP-CF使用量变更为29.2mL、添加二氯甲烷(16mL)、代替PTBP而使用9-(4-羟基苯基)蒽0.049g、变更为4,4'-二羟基二苯基醚(DHDE)1.23g、将9-(4-羟基苯基)-10-(4-羟基苯基)蒽(以下记为ANT1)的使用量变更为0.57g、将2.1N的氢氧化钾水溶液变更为12mL(氢氧化钾1.4g)、将三乙胺的使用量变更为0.3mL,除此以外与合成例8同样地进行,得到了下述结构的PC聚合物(PC-12)。

[0647] (PC聚合物的鉴定)

[0648] 将如此所得到的PC聚合物(PC-12)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20℃的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为1.37dL/g。需要说明的是,对于所得到的PC-12的结构和组成,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PC聚合物。

[0649] 【化学式47】



[0651] 组成比(摩尔%)为OCBP:DHDE:BIPANT:ANT1=55:34:10:2。

[0652] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为0.46mmol/g。

[0653] [合成例13]

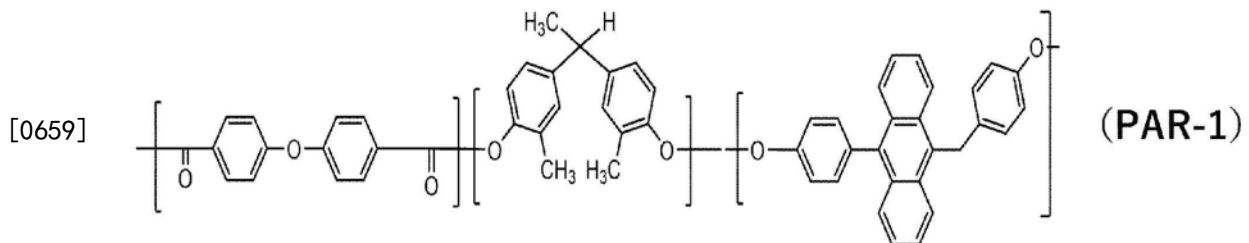
[0654] (PAR聚合物的制造)

[0655] 在合成例12中,代替OCBP-CF而使用4,4'-联苯二甲酰氯(DPE)(东京化成社制)2.2g、将二氯甲烷的使用量变更为200mL、代替PTBP而使用2,3,5-三甲基苯酚0.01g、代替4,4'-二羟基二苯基醚(DHDE)而变更为1,1-Bis(3-甲基-4-羟基苯基)乙烷0.56g、将2.1N的氢氧化钾水溶液变更为0.15N的氢氧化钾水溶液15mL(氢氧化钾1.3g)、将三乙胺的使用量变更为0.5mL,除此以外与合成例12同样地进行,得到了下述结构的聚芳酯聚合物(PAR-1)。

[0656] (PAR聚合物的鉴定)

[0657] 将如此所得到的PC聚合物(PAR-1)溶于二氯甲烷,制备浓度0.5g/dL的溶液,测定20°C的比浓粘度 $[\eta_{sp}/C]$,结果为0.27dL/g。需要说明的是,对于所得到的PAR-1的结构和组成,通过¹H-NMR谱进行分析,结果确认为由下述的重复单元、重复单元数和组成构成的PAR聚合物。

[0658] 【化学式48】



[0660] 组成比(摩尔%)为DPE:OCE:BIPANT=52:34:14。

[0661] 共轭双烯基团(蒽骨架)浓度为0.52mmol/g。

[0662] [实施例1]

[0663] <包含具备共轭双烯基团的聚碳酸酯和具备亲双烯体基团的聚碳酸酯的涂布液组合物的制备、与交联树脂膜的制备>

[0664] 将PC-11.5g和PC-20.3g量取至带螺纹盖的样品管中,溶于四氢呋喃10mL,得到了涂布液组合物。使用间隙200 μ m的涂敷器(applicator),将所得到的涂布液组合物在50 μ m厚的聚酰亚胺膜上流延成膜。在风干1小时后,利用真空干燥机在温度50°C处理16小时而除去溶剂,得到了前体膜。

[0665] 对于所得到的前体膜,利用减压干燥机(减压度为1~100Pa)在温度200°C加热3小时进行交联处理,得到了树脂膜。

[0666] [实施例2]

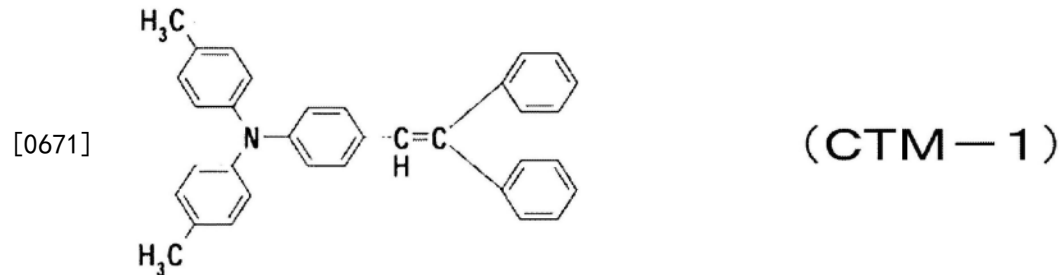
[0667] <包含具备共轭双烯基团的聚碳酸酯、具备亲双烯体基团的聚碳酸酯和电荷传输

物质的电荷传输层用的涂布液组合物的制备、与交联树脂膜的制备>

[0668] 将PC-11.25g、PC-20.25g、电荷传输物质(CTM-1)1.0g量取至带螺纹盖的样品管中,溶于四氢呋喃10mL,得到了涂布液组合物。使用间隙200 μ m的涂敷器(applicator),将所得到的涂布液组合物在50 μ m厚的聚酰亚胺膜上流延成膜。在风干1小时后,利用真空干燥机在温度50 $^{\circ}$ C处理16小时而除去溶剂,得到了前体膜。

[0669] 对于所得到的前体膜,利用减压干燥机(减压度为1~100Pa)在温度150 $^{\circ}$ C加热3小时进行交联处理,得到了树脂膜。

[0670] 【化学式49】



[0672] [比较例1]

[0673] 在实施例1中不使用PC-2,除此以外与实施例1同样地进行,得到了树脂膜(磨耗试验用)。

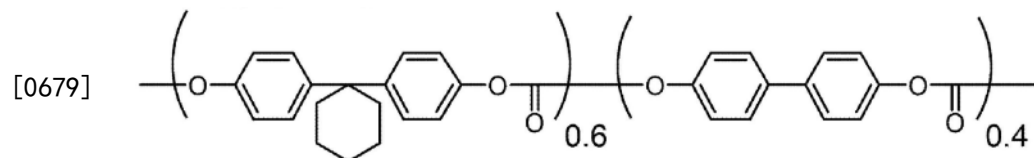
[0674] [比较例2]

[0675] 在实施例2中不使用PC-2、将PC-1的使用量变更为1.5g,除此以外与实施例2同样地进行,得到了涂布液组合物和树脂膜(磨耗试验用、和电特性评价用)。

[0676] [比较例100]

[0677] 在实施例1中不使用PC-1和PC-2而使用下述结构的聚碳酸酯树脂(使用量1.5g),除此以外与实施例1同样地进行,得到了树脂膜(磨耗试验用)。

[0678] 【化学式50】



[0680] [比较例101]

[0681] 在实施例2中不使用PC-1和PC-2而使用在比较例100中使用的聚碳酸酯树脂(使用量1.5g),除此以外与实施例2同样地进行,得到了涂布液组合物和树脂膜(磨耗试验用、和电特性评价用)。

[0682] [耐溶剂性(二氯甲烷溶解性)的评价]

[0683] 剥离交联处理后的树脂膜,投入二氯甲烷中,确认外观。将所得到的结果示于表1。

[0684] 耐溶剂性的评价的详情如下所述。将厚度20~30 μ m的膜裁切为1cm \times 2cm的长方形从而制备了样品。将样品放入8mL的样品管。接下来,在样品管中加入二氯甲烷8mL,使样品完全浸渍在二氯甲烷中。使用振荡机将样品管在室温以振荡速度120rpm振荡1小时后,确认外观。

[0685] 评价基准如下所述。

[0686] D(溶解):目视无不溶物。

[0687] C(碎裂):存在细碎的不溶物,但大部分发生了溶解。

[0688] B(溶胀):不溶物是一整块,但由于溶剂溶胀而未保持膜形状。

[0689] A(不溶):无溶胀或者微小溶胀而保持了膜形状。

[0690] [耐磨耗性的评价]

[0691] 对于树脂膜的流延面的耐磨耗性,使用Suga磨耗试验机NUS-ISO-3型(Suga Test Instruments公司制)进行了评价。关于试验条件,使施加了4.9N载重的磨耗纸(含有粒径3 μ m的氧化铝颗粒)与流延面(模拟感光层表面的面)接触并进行2000次往复运动,测定了质量减少量(磨耗量)。将所得到的结果示于表1。

[0692] 【表1】

[0693]	耐溶剂性	磨耗量(m g)
实施例1	A	0,22
实施例2	A	0,43
比较例1	D	0,35
比较例2	D	0.66
比较例100	D	0,38
比较例10 1	D	0.64

[0694] [电子照相感光体特性的评价]

[0695] 使用作为导电性基体的膜厚100 μ m的铝板,制造在其表面依次层叠电荷产生层和电荷传输层而形成了层叠型感光体的电子照相感光体。使用Y型氧钛酞菁0.5质量份作为电荷产生物质,使用缩丁醛树脂0.5质量份作为粘结剂树脂。将他们加入至作为溶剂的THF 19质量份中,利用球磨机进行分散,将该分散液通过棒涂机涂敷于上述导电性基体膜表面,在70 $^{\circ}$ C使之干燥30分钟,由此形成了膜厚约0.5 μ m的电荷产生层。

[0696] 继而,作为电荷传输层用的涂布液组合物,将在实施例2中除了将CTM-1的使用量变更为0.75g以外同样地得到的涂布液组合物通过间隙200 μ m的涂敷器(applicator)涂布于上述电荷产生层之上,在温度50 $^{\circ}$ C进行8小时的减压干燥、之后在温度100 $^{\circ}$ C进行8小时减压干燥(减压度为1~100Pa),形成了膜厚约30 μ m的电荷传输层。将所得到的感光体膜在温度150 $^{\circ}$ C加热3小时由此得到了感光体。

[0697] 将所得到的电子照相感光体膜贴附于 ϕ 60mm的铝鼓,对于电子照相特性,使用带静电试验装置CYNTHIA54IM(GENTEC株式会社制),以EV模式对表面电位的光衰减特性进行了评价。需要说明的是,初始带电量设为-750V。

[0698] 将所得到的结果示于图1。

[0699] 另外,对于由比较例2和比较例101得到的涂布液组合物,也与上文同样地对表面电位的光衰减特性进行了评价。将所得到的结果示于图1。

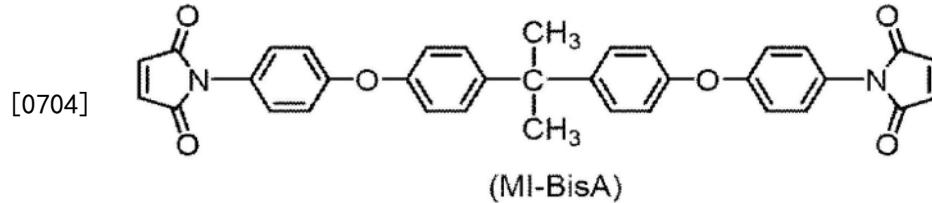
[0700] [实施例3]

[0701] 将PC-5(组成比(摩尔%)为BisZ:BIPANT=6:4的共轭双烯)1.5g、和作为亲双烯体的下述式(MI-BisA)所示的2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷(以下记为MI-BisA)0.56g量取至带螺纹盖的样品管中,溶于四氢呋喃10mL,得到了涂布液组合物。使用间隙200 μ m的涂敷器(applicator),将所得到的涂布液组合物在50 μ m厚的聚酰亚胺膜上流延

成膜。在风干1小时后,利用真空干燥机在温度50℃处理16小时而除去溶剂,得到了前体膜。

[0702] 对于所得到的前体膜,利用减压干燥机(减压度为1~100Pa)在温度200℃加热3小时进行交联处理,得到了树脂膜。然后,对于所得到的树脂膜,利用上述的方法对耐溶剂性(二氯甲烷溶解性)和耐磨耗性进行了评价。将所得到的结果示于表2。

[0703] 【化学式51】

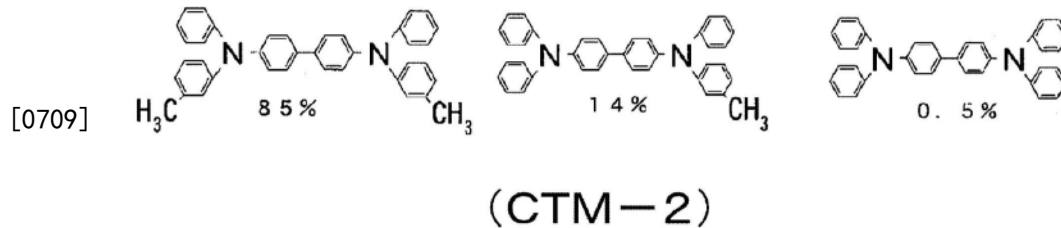


[0705] [实施例4~12]

[0706] 将共轭双烯、亲双烯体和电荷传输物质如下述表2所示进行设定,而且将加热条件如下述表2所示进行设定,除此以外与实施例3同样地进行,得到了树脂膜。然后,对于所得到的树脂膜,利用上述的方法进行了耐溶剂性和耐磨耗性的评价。将所得到的结果示于表2。

[0707] 需要说明的是,电荷传输物质(CTM-2)是以下所示的混合物。

[0708] 【化学式52】



[0710] [比较例3-1]

[0711] 在实施例3中不使用MI-BisA、将加热条件变更为在100℃下3小时,除此以外与实施例3同样地进行,得到了树脂膜。然后,对于所得到的树脂膜,利用上述的方法进行了耐溶剂性和耐磨耗性的评价。将所得到的结果示于表2。

[0712] [比较例3~11]

[0713] 将共轭双烯、亲双烯体和电荷传输物质如下述表2所示进行设定,而且将加热条件如下述表2所示进行设定,除此以外与比较例3-1同样地进行,得到了树脂膜。然后,对于所得到的树脂膜,利用上述的方法进行了耐溶剂性和耐磨耗性的评价。将所得到的结果示于表2。

[0714] 【表2】

	共轭双烯		亲双烯体		电荷传输物质		加热条件		耐溶剂性 二氯甲烷 溶解性	磨耗量 mg
	种类	量	种类	量	种类	量	温度(°C)	时间(h)		
实施例3	PC-5	1.5	MI-BisA	0.56	—	—	200	3	A	0.48
比较例3-1	PC-5	1.5	—	—	—	—	100	3	D	0.75
比较例3-2	PC-5	1.5	—	—	—	—	200	3	D	0.81
实施例4-1	PC-5	1.5	MI-BisA	0.56	CTM-1	1.0	100	3	A	0.55
实施例4-2	PC-5	1.5	MI-BisA	0.56	CTM-1	1.0	150	3	A	0.61
比较例4-1	PC-5	1.5			CTM-1	1.0	100	3	D	1.00
比较例4-2	PC-5	1.5			CTM-1	1.0	150	3	D	1.04
实施例5-1	PC-3	1.5	MI-BisA	0.17	—	—	150	3	A	0.26
实施例5-2	PC-3	1.5	MI-BisA	0.17	—	—	200	3	A	0.20
实施例5-3	PC-3	1.5	PC-2	0.17	—	—	200	3	A	0.21
比较例5	PC-3	1.5	—	—	—	—	100	3	D	0.29
实施例6-1	PC-3	1.35	PC-2	0.15	CTM-1	1.0	150	3	A	0.36
实施例6-2	PC-3	1.35	PC-2	0.15	CTM-2	1.0	150	3	A	0.44
比较例6-1	PC-3	1.5	—	—	CTM-1	1.0	100	8	D	0.51
比较例6-2	PC-3	1.5	—	—	CTM-2	1.0	100	8	D	0.58
实施例7-1	PC-1	1.25	PC-2	0.25	CTM-1	1.0	150	3	A	0.43
实施例7-2	PC-1	1.25	PC-2	0.25	CTM-2	1.0	150	3	A	0.57
比较例7-1	PC-1	1.5	—	—	CTM-1	1.0	100	8	D	0.66
比较例7-2	PC-1	1.5	—	—	CTM-2	1.0	100	8	D	0.69
实施例8-1	PC-4	1.5	PC-2	0.6	—	—	150	3	A	0.22
实施例8-2	PC-4	1.5	PC-2	0.6	—	—	200	3	A	0.21
比较例8	PC-4	1.5	—	—	—	—	100	3	D	0.30
实施例9-1	PC-4	1.07	PC-2	0.43	CTM-1	1.0	150	3	A	0.30
实施例9-2	PC-4	1.07	PC-2	0.43	CTM-2	1.0	150	3	A	0.37
比较例9-1	PC-4	1.5	—	—	CTM-1	1.0	150	3	D	0.62
比较例9-2	PC-4	1.5	—	—	CTM-2	1.0	150	3	D	0.60
实施例10	PC-6	1.15	MI-BisA	0.35	—	—	200	3	A	0.35
比较例10	PC-6	1.5	—	—	—	—	100	3	D	0.45
实施例11	PC-6	1.15	MI-BisA	0.35	CTM-1	1.0	150	3	A	0.45
比较例11	PC-6	1.5	—	—	CTM-1	1.0	100	3	D	0.81
实施例12	PC-7	1.5	—	—	—	—	200	3	A	0.29

[0715]

[0716] [实施例13~17]

[0717] 将共轭双烯、亲双烯体和电荷传输物质如下述表3所示进行设定,而且将加热条件如下述表3所示进行设定,将磨耗试验的重复数变更为800次,除此以外与实施例3同样地进行,得到了树脂膜。然后,对于所得到的树脂膜,利用上述的方法进行了耐溶剂性和耐磨耗性的评价。将所得到的结果示于表3。

[0718] [比较例13~17]

[0719] 将共轭双烯、亲双烯体和电荷传输物质如下述表3所示进行设定,而且将加热条件如下述表3所示进行设定,将磨耗试验的重复数变更为800次,除此以外与比较例3-1同样地进行,得到了树脂膜。然后,对于所得到的树脂膜,利用上述的方法进行了耐溶剂性和耐磨

耗性的评价。将所得到的结果示于表3。

[0720] 【表3】

	共轭双烯		亲双烯体		电荷传输物质		加热条件		耐溶剂性 二氯甲烷 溶解性	磨耗量 mg
	种类	量	种类	量	种类	量	温度(°C)	时间(h)		
实施例13-1	PC-8	1.25	PC-2	0.25	CTM-1	1	140	1	A	0.22
实施例13-2	PC-8	1.34	Mi-BisA	0.16	CTM-1	1	140	1	A	0.19
比较例13	PC-8	1.5	—	—	CTM-1	1	140	1	D	0.25
实施例14-1	PC-9	1.25	PC-2	0.25	CTM-1	1	140	1	A	0.15
实施例14-2	PC-9	1.34	Mi-BisA	0.16	CTM-1	1	140	1	A	0.14
比较例14	PC-9	1.5	—	—	CTM-1	1	140	1	D	0.22
[0721] 实施例15-1	PC-10	1.25	PC-2	0.25	CTM-1	1	140	1	A	0.32
实施例15-2	PC-10	1.34	Mi-BisA	0.16	CTM-1	1	140	1	A	0.23
比较例15	PC-10	1.5	—	—	CTM-1	1	140	1	D	0.37
实施例16-1	PC-11	1.25	PC-2	0.25	CTM-1	1	140	1	A	0.24
实施例16-2	PC-11	1.34	Mi-BisA	0.16	CTM-1	1	140	1	A	0.25
比较例16	PC-11	1.5	—	—	CTM-1	1	140	1	D	0.34
实施例17-1	PC-12	1.25	PC-2	0.25	CTM-1	1	140	1	A	0.13
实施例17-2	PC-12	1.34	Mi-BisA	0.16	CTM-1	1	140	1	A	0.17
比较例17	PC-12	1.5	—	—	CTM-1	1	140	1	D	0.21

[0722] [实施例18]

[0723] <包含具备共轭双烯基团的聚芳酯和具备亲双烯体基团的聚碳酸酯的涂布液组合物的制备、与交联树脂膜的制备>

[0724] 将PAR-11.2g和PC-20.3g量取至带螺纹盖的样品管中,溶于四氢呋喃10mL,得到了涂布液组合物。使用间隙200 μ m的涂敷器(applicator),将所得到的涂布液组合物在250 μ m厚的PET膜上流延成膜。在风干1小时后,利用真空干燥机在温度50°C处理16小时而除去溶剂,得到了前体膜。

[0725] 对于所得到的前体膜,利用减压干燥机(减压度为1~100Pa)在温度200°C加热1小时进行交联处理,得到了树脂膜。

[0726] [实施例19]

[0727] <包含具备共轭双烯基团的聚芳酯、具备亲双烯体基团的聚碳酸酯和电荷传输物质的电荷传输层用的涂布液组合物的制备、与交联树脂膜的制备>

[0728] 将PAR-11.25g、PC-20.25g和电荷传输物质(CTM-1)1.0g量取至带螺纹盖的样品管中,溶于四氢呋喃10mL,得到了涂布液组合物。使用间隙200 μ m的涂敷器(applicator),将所得到的涂布液组合物在250 μ m厚的PET膜上流延成膜。在风干1小时后,利用真空干燥机在温度50°C处理16小时而除去溶剂,得到了前体膜。

[0729] 对于所得到的前体膜,利用减压干燥机(减压度为1~100Pa)在温度150°C加热1小时进行交联处理,得到了树脂膜。

[0730] [比较例18]

[0731] 在实施例18中不使用PC-2、将PAR-1的使用量变更为1.5g,除此以外与实施例18同样地得到了树脂膜。

[0732] [比较例19]

[0733] 在实施例19中不使用PC-2、将PAR-1的使用量变更为1.5g,除此以外与实施例2同样地进行,得到了涂布液组合物和树脂膜。

[0734] 对于由实施例18和19、以及比较例18和19得到的树脂膜,利用上述的方法进行了耐溶剂性的评价。将所得到的结果示于表4。

[0735] 【表4】

	耐溶剂性 (二氯甲烷溶解性)
[0736] 实施例 1 8	A
实施例 1 9	A
比较例 1 8	D
比较例 1 9	D

[0737] [交联反应的确认]

[0738] 剥离由实施例3得到的前体膜,在下述的测定条件下进行DSC (PerkinElmer制、“diamond DSC”)测定。将所得到的结果示于图2。

[0739] (测定条件)

[0740] 升温速度:5°C/分钟

[0741] 测定范围:从温度50°C升温至300°C

[0742] 在图2中,由于在实施例3中的加热处理温度(200°C)前后的温度区域观察到大的放热峰,因而确认由于加热而发生了放热反应。

[0743] 剥离由实施例3得到的以溶剂除去为目的的干燥后(50°C16小时干燥后)的膜、对该膜在200°C进行3小时加热处理后的膜、以及比较例3-1的膜,实施激发荧光三维光谱测定。将所得到的结果示于图3。

[0744] (测定条件)

[0745] 使用设备:JASCO公司制“FP-8600”

[0746] 激发波长:300~500nm

[0747] 荧光波长:300~600nm

[0748] 数据读入间隔:(激发)5nm,(荧光)4nm

[0749] 灵敏度:高(high)

[0750] 荧光带:5.0nm

[0751] 激发带宽:5.0nm

[0752] 响应:0.5sec

[0753] 扫描速度:500nm/min

[0754] 测定方法:将膜以在载玻片上贴附的状态,以相对于光源和探测器呈45'的角度的方式配置并进行测定。

[0755] 图3所示的光谱是利用激发波长350nm、荧光波长400~600nm将所测定的三维荧光

光谱切取的结果。

[0756] 比较例3-1所示的树脂膜观察到葱骨架特有的荧光,而在实施例1的与具备马来酰亚胺基的PC混合的膜中,即便在溶剂除去的干燥条件(50℃、16小时)下荧光发光强度也大幅下降。进而,通过在200℃进行3小时加热处理,由此观察不到荧光。由此,确认到葱骨架通过反应而转换成了不具备荧光的骨架。

[0757] 剥离由实施例3得到的在200℃进行3小时加热处理后的膜,在碱性条件下对碳酸酯键进行水解,对于碎片化的成分,通过LC-MS进行分析。

[0758] (研究条件)

[0759] 将试样0.05g溶于二氯甲烷15mL后,添加1N-KOH/甲醇3mL。对溶液进行30min搅拌后,在40℃利用氮吹扫使溶剂干固,利用离子交换水10mL溶解试样,利用2N-HCl进行中和。利用乙腈定容至50mL,将固体成分利用0.45μm色谱盘除去。然后,将所得到的试样在下述条件下进行LC-MS测定。

[0760] 装置:

[0761] LC部(Waters公司制UPLC Hclass)

[0762] MS部(Waters公司制XevoG2XS Qtof)

[0763] 柱:BEH C18(1.7μm×2.1mm×50mm)柱温度:40℃注入量:1.0μL流速:0.50mL/分钟

[0764] 展开溶剂:

[0765] 0~2分钟乙酸铵水溶液(0.2摩尔/L):乙腈=7:3

[0766] 2~6分钟乙酸铵水溶液(0.2摩尔/L):乙腈=7:3

[0767] 6~8分钟乙酸铵水溶液(0.2摩尔/L):乙腈=3:7

[0768] 8~8.5分钟乙酸铵水溶液(0.2摩尔/L):乙腈:THF=5:45:50

[0769] 8.5分钟~最终乙酸铵水溶液(0.2摩尔/L):乙腈=7:3

[0770] MS条件

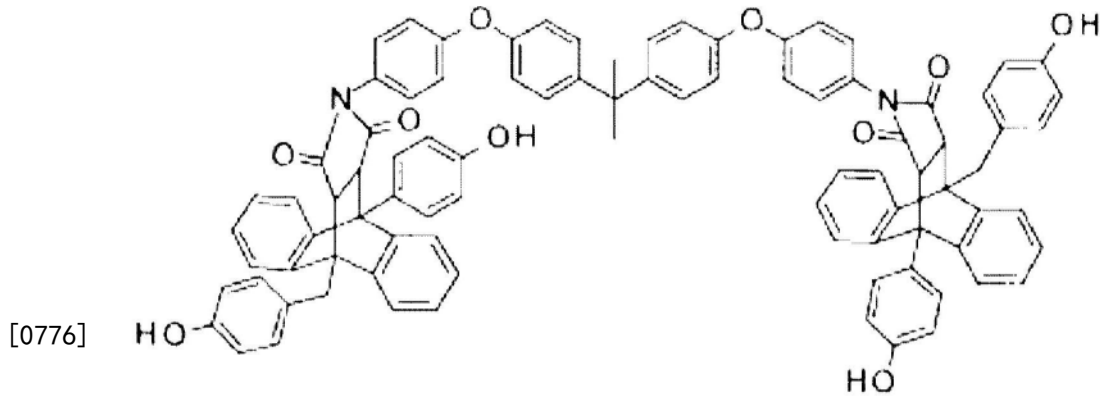
[0771] 离子化法:ESI±

[0772] 质量范围:50~1500

[0773] (研究结果)

[0774] 在溶出时间7.3~7.6的成分中检测到源自质量为1323.48的下述推定结构的化合物的质谱峰。

[0775] 【化学式53】



Formula Weight : 1323.48(7)

Exact Mass : 1322.4717

Formula : C₆₆H₆₆N₂O₁₀

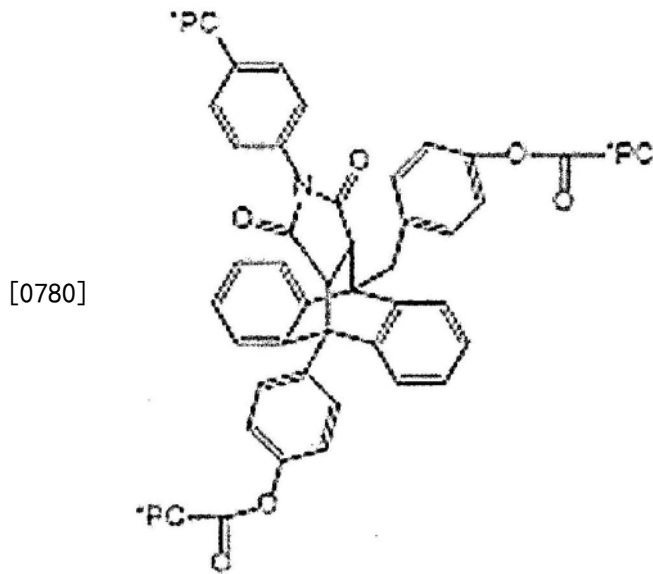
M-H:1321.46373

M+H:1323.47967

[0777] 认为本化合物是,PC聚合物(PC-5)中的9-(4-羟基苯基)-10-(4-羟基苯基)蒽成分与用作交联剂的2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷通过狄尔斯-阿尔德反应发生键接,并且进一步通过利用碱的碳酸酯基水解而产生的成分。

[0778] 根据以上事实、以及涉及狄尔斯-阿尔德反应的一般反应形态确认到,在对交联前体组合物进行加热时生成了具有下述交联结构的树脂。

[0779] 【化学式54】



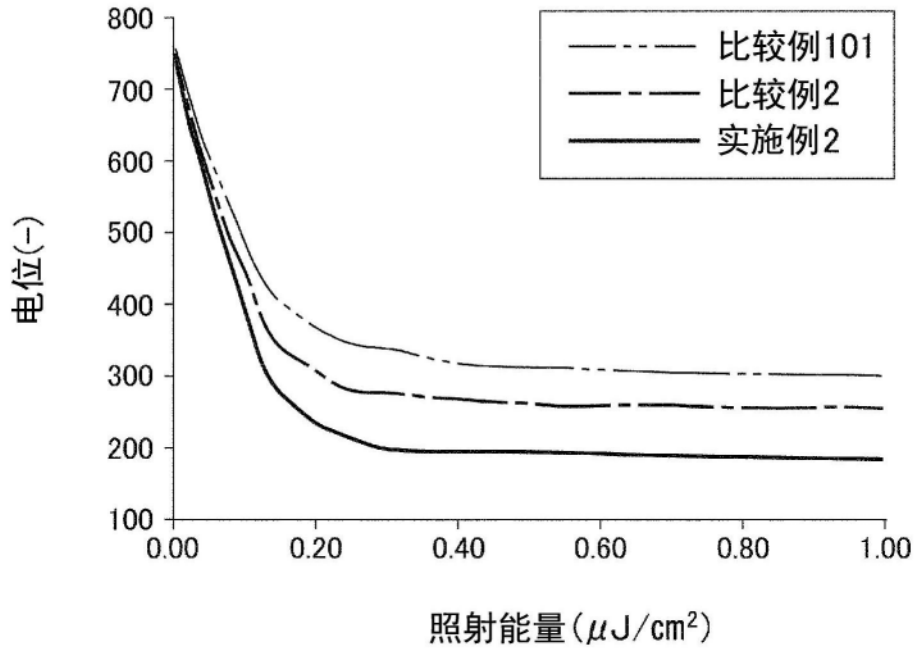


图1

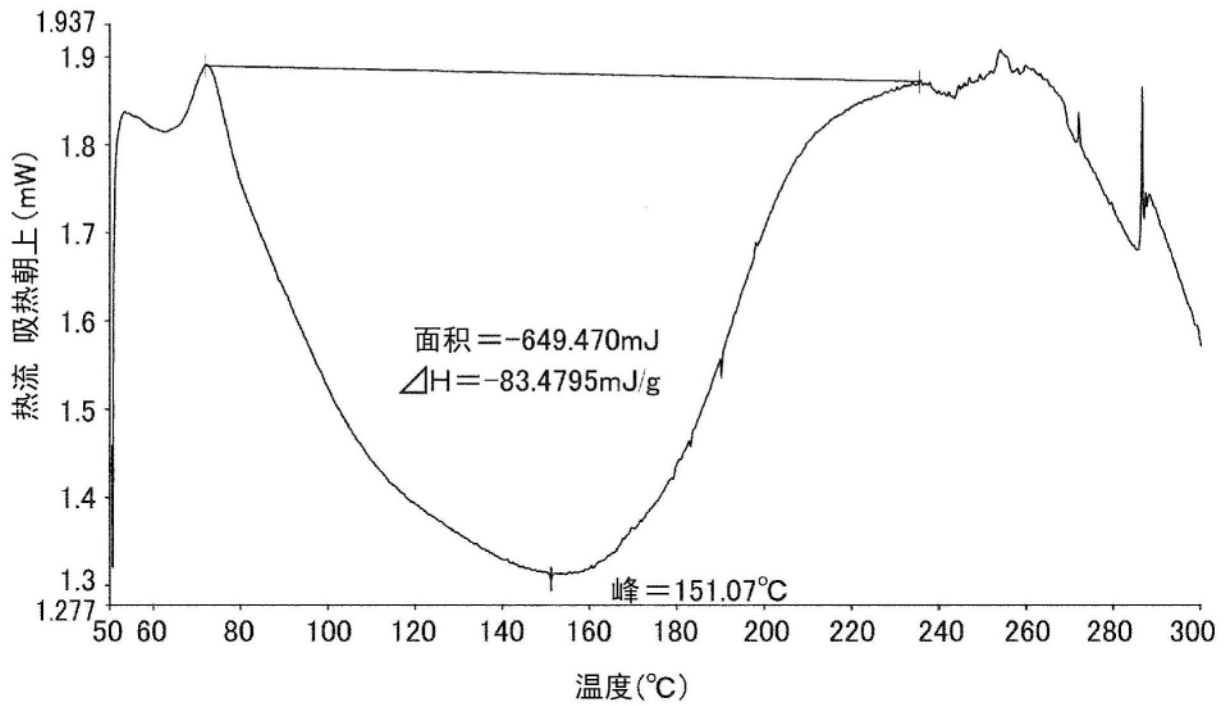


图2

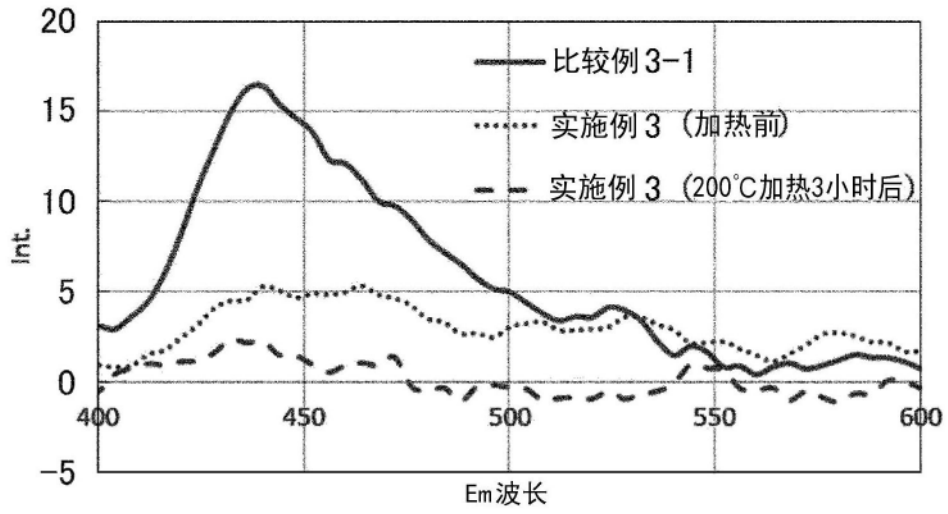


图3