

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6408772号
(P6408772)

(45) 発行日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月28日(2018.9.28)

(51) Int.Cl. F I
 C O 9 D 167/03 (2006.01) C O 9 D 167/03
 C O 9 D 7/20 (2018.01) C O 9 D 7/20
 C O 8 G 63/199 (2006.01) C O 8 G 63/199

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-51903 (P2014-51903)	(73) 特許権者	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成26年3月14日(2014.3.14)	(72) 発明者	村上 隆俊 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内
(65) 公開番号	特開2015-174908 (P2015-174908A)	(72) 発明者	今西 浩治 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内
(43) 公開日	平成27年10月5日(2015.10.5)		
審査請求日	平成29年3月8日(2017.3.8)	審査官	安孫子 由美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ワニスおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアリレート樹脂を有機溶剤に溶解したワニスであって、
 前記ポリアリレート樹脂は、芳香族ジカルボン酸残基を導入するための芳香族ジカルボン酸成分が、テレフタル酸およびイソフタル酸であり、ビスフェノール類残基を導入するためのビスフェノール成分が下記(III)および(IV)であり、モル比{(III)/[(III)+(IV)]}が、0.20を超え、0.80未満であり、ガラス転移温度が200以上320未満であり、前記有機溶剤は、ケトン化合物、ハロゲン基を含まない芳香族炭化水素から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とするワニス。

(III)：2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(BPC)、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(TMBA)から選ばれる1種以上

(IV)：1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(BPTMC)

【請求項2】

固形分濃度が1~40質量%である請求項1記載のワニス。

【請求項3】

100μm以下のポリアリレート樹脂粒子を、有機溶媒に混合して溶解することを特徴とする請求項1または2記載のワニスの製造方法。

【請求項4】

請求項 1 または 2 記載のワニスを基材に塗布してなる被膜。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 記載のワニスより形成されたフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアリレート樹脂からなるワニスに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアリレート樹脂は、耐熱性に優れ、耐衝撃性に代表される機械的強度や寸法精度に優れ、また、非晶性で透明であるため電気・電子、自動車、機械などの分野に幅広く利用されている。ポリアリレート樹脂からなる製品の多くは、押出成形や射出成形のように熔融状態で加工された成形品であるが、溶剤に溶解してキャストされたフィルム、あるいは金属、ガラス、樹脂、木材などの基材に塗布され被膜としての利用が盛んになってきている。

10

【0003】

このようなポリアリレート樹脂からなるフィルムや被膜について、例えば、特許文献 1 には、ビスフェノール A、テレフタル酸およびイソフタル酸からなるポリアリレート樹脂をハロゲン系有機溶媒に溶解した溶液を用いて、流延法によりフィルムを製膜することが開示されている。また、特許文献 2 には、ビスフェノール A、テレフタル酸、イソフタル酸およびオルトフタル酸からなるポリアリレート樹脂を非ハロゲン系有機溶媒に溶解したコーティング剤について開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 8 - 269214 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 18943 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

しかしながら、ポリアリレート樹脂に関し、特許文献 1 または 2 記載のようなコーティング剤を用いて得られる被膜、フィルムについて、本発明者らは、以下のような問題があることを見出した。

特許文献 1 記載のようなフィルムでは、用いるポリアリレート樹脂は塩化メチレンやクロロホルムといったハロゲン系有機溶媒に溶解し、流延、乾燥することで得られている。このようなハロゲン系有機溶媒は近年、環境や人体への影響を懸念して使用が避けられている。ところで、前記ポリアリレート樹脂は、非ハロゲン系有機溶媒への溶解性が乏しく、安定な樹脂溶液を得ることが困難であった。したがって、流延フィルムを得る際、環境負荷を低減した有機溶剤を用いることは難しかった。

40

一方で、電気・電子、自動車分野においては、近年、軽量化、薄型化が求められており、それに伴い耐熱を要求される部品には、より一層高い耐熱性が求められるようになった。

このような背景のもと、前記分野で用いられる被膜やフィルムとしてのポリアリレート樹脂に対しても、耐熱性向上が求められている。特許文献 2 記載のポリアリレート樹脂は、溶剤溶解性は向上し、被膜やフィルムの形成はし易くなったが、耐熱性が不足した。

【0006】

本発明者らは、耐熱性を高めたポリアリレート樹脂を用い、しかも、塗工性、溶液安定性を向上したワニスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0007】

本発明者は、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち本発明の要旨は下記のとおりである。

(1) ポリアリレート樹脂を有機溶剤に溶解したワニスであって、前記ポリアリレート樹脂は、芳香族ジカルボン酸残基を導入するための芳香族ジカルボン酸成分が、テレフタル酸およびイソフタル酸であり、ビスフェノール類残基を導入するためのビスフェノール成分が下記(III)および(IV)であり、モル比{(III)/[(III)+(IV)]}が、0.20を超え、0.80未満であり、ガラス転移温度が200以上320未満であり、前記有機溶剤は、ケトン化合物、ハロゲン基を含まない芳香族炭化水素から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とするワニス。

(III)：2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(BPC)、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(TMBA)から選ばれる1種以上

(IV)：1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(BPTMC)

(2) 固形分濃度が1~40質量%である(1)のワニス。

(3) 100μm以下のポリアリレート樹脂粒子を、有機溶媒に混合して溶解することを特徴とする(1)または(2)のワニスの製造方法。

(4) (1)または(2)のワニスを基材に塗布してなる被膜。

(5) (1)または(2)のワニスより形成されたフィルム。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、耐熱性を高めたポリアリレート樹脂を用い、しかも、塗工性、溶液安定性を向上したワニスを得られる。

このようなワニスから得られた被膜やフィルムは、耐熱性や機械特性に優れるため、各種用途で好適に使用できる。

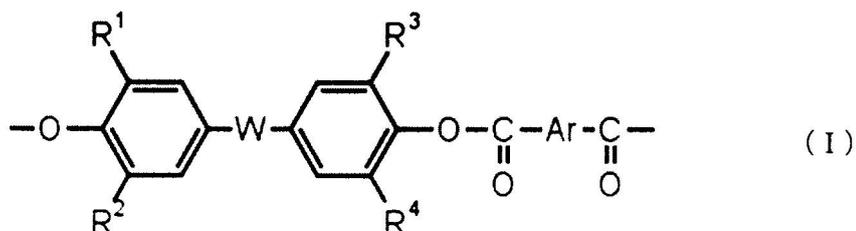
【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明に用いられるポリアリレート樹脂とは、芳香族ジカルボン酸またはその誘導体と、ビスフェノールまたはその誘導体とよりなり、その構造単位として下記一般式(I)および(II)で示される構造を含む芳香族ポリエステル重合体であり、溶液重合、熔融重合、界面重合などの方法により製造される。

【0010】

【化3】



【0011】

一般式(I)中、Wは、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルキリデン基、ハロ置換アルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、カルボキシルアルキレン基、カルボキシルアルキリデン基、アルコキシカルボニルアルキレン基、アルコキシカルボニルアルキリデン基、フルオレン基、イサチン基、フタルイミジン基、アルキルシランジイル基、ジアルキルシランジイル基からなる群より選ばれ、Arは、フェニレン基、ピフェニ

レン基、ナフチレン基、オキシジフェニレン基、炭素数3～7の環状炭化水素基からなる群から選ばれ、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数1～20の脂環族炭化水素基、炭素数1～20の芳香族炭化水素基、ニトロ基、ハロゲン化アルキル基からなる群より選ばれる。

【0012】

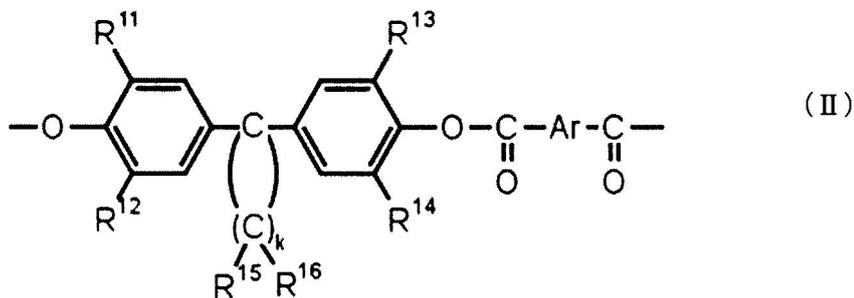
中でも、下記一般式(II)との組み合わせで用いる際に、良好な溶解性を有し、耐熱性を高める効果が優れる点で、Wは、単結合、硫黄原子、アルキレン基、アルキリデン基が好ましく、Arは、フェニレン基であることが好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基であることが特に好ましい。

【0013】

一般式(I)で示される構造に、ビスフェノール類残基を導入するためのビスフェノール成分としては、例えば4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、N-フェニル-3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、N-メチル-3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン等が挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよいし、あるいは2種類以上混合して使用してもよい。上記の中でも、前記溶解性、耐熱性の観点から、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(BPC)、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(TMBPA)を好ましく用いることができる。

【0014】

【化4】



【0015】

一般式(II)中、Arは、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、オキシジフェニレン基、炭素数3～7の環状炭化水素基からなる群から選ばれ、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数1～20の脂環族炭化水素基、炭素数1～20の芳香族炭化水素基、ニトロ基、ハロゲン化アルキル基からなる群より選ばれ、 R^{15} および R^{16} は、各々独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数1～20の脂環族炭化水素基、炭素数1～20の芳香族炭化水素基、ハロゲン化アルキル基からなる群より選ばれ、kは2～12の整数である。

【0016】

中でも、下記一般式(I)との組み合わせで用いる際に、良好な溶解性を有し、またガ

ラス転移温度を高める効果の高い点で、Arはフェニレン基であることが好ましく、テレフタル酸、イソフタル酸を等モル量で用いることが特に好ましい。R^{1 1}、R^{1 2}、R^{1 3}およびR^{1 4}は、各々独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基であることが特に好ましい。R^{1 5}およびR^{1 6}は、各々独立に水素原子あるいはメチル基であることが好ましく、kは5であることが好ましい。

【0017】

一般式(II)で示される構造に、ビスフェノール類残基を導入するためのビスフェノール成分としては、例えば1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリエチルシクロヘキサン等が挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよいし、あるいは2種類以上混合して使用してもよい。上記の中でも、前記溶解性、耐熱性の観点から、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(BPZ)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(BPTMC)、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサンを好ましく用いることができる。

【0018】

一般式(I)および(II)で示される構造に芳香族ジカルボン酸残基を導入するための芳香族ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、メチルテレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。中でも、テレフタル酸およびイソフタル酸が好ましく、溶剤に対する溶解性の観点から、両者を混合して用いることが特に好ましい。その場合、混合比率は(テレフタル酸/イソフタル酸)=100/0～0/100(モル%)の範囲の任意であるが、好ましくは80/20～10/90(モル%)、より好ましくは60/40～25/75(モル%)の範囲とすると得られるポリアリレート樹脂の溶解性が優れたものとなる。

【0019】

また、本発明の特性や効果を損なわない範囲で、脂肪族ジカルボン酸類を用いてもよい。脂肪族ジカルボン酸類としては、特に限定されず、ジカルボキシメチルシクロヘキサン、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、ドデカン二酸等を挙げることができる。

【0020】

上記ポリアリレート樹脂には、本発明の特性や効果を損なわない範囲で、脂肪族グリコール類やジヒドロキシベンゼンを用いてもよい。脂肪族グリコール類としては、特に限定されず、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサングリコール、ノナンジオール、デカンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、同プロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキサイド付加物等を、ジヒドロキシベンゼンとしては、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコールを挙げることができる。

【0021】

本発明で用いるポリアリレート樹脂において、一般式(I)と(II)で示される構造

のモル比 $\{ (I) / [(I) + (II)] \}$ は、0.20 を超え、0.80 未満である。

【0022】

上記モル比は0.20 を超え、0.80 未満である。モル比が0.90を超えると、用いるポリアリレート樹脂の有機溶剤への溶解性が不十分なものとなり、ポリアリレート樹脂の耐熱性が劣ったものとなる。モル比が0.10未満であると耐熱性は十分であるが、有機溶剤への溶解性が不十分なものとなる。

【0023】

本発明で用いるポリアリレート樹脂は、フェノール / 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンの60 / 40 (質量比) の混合液に濃度1 g / dl となるように溶解した樹脂溶液の、温度25 におけるインヘレント粘度が0.40 ~ 1.20 dl / g であることが好ましく、0.45 ~ 1.00 dl / g であることがより好ましい。インヘレント粘度は分子量の指標であるが、本発明において、用いるポリアリレート樹脂のインヘレント粘度が0.40 dl / g 未満であるとポリマーとしての機械的特性が劣ったものとなる。インヘレント粘度が1.20 dl / g を超えると、用いるポリアリレート樹脂を有機溶剤に溶解した際にワニスの粘度が高まり、作業性が悪くなることがあり好ましくない。

【0024】

ポリアリレート樹脂のインヘレント粘度、すなわち分子量を所定の範囲とするには、重合時間を調節することで反応率を制御し分子量を調整する方法、芳香族ジカルボン酸成分あるいは二価フェノール成分のモノマーの配合比率をいずれかの成分をわずかに過剰に配合して重合することで分子量を調整する方法、反応性官能基を分子中に1つだけ有するアルコール類やフェノール類、あるいは、カルボン酸類を末端封鎖剤としてモノマーとともに添加して分子量を調整する方法などが挙げられる。これらの中では末端封鎖剤を添加する方法が分子量の制御をしやすい好適である。

【0025】

前記末端封鎖剤としては、例えばメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、2 - ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等のアルコール類、フェノール、クレゾール、2, 6 - キシレノール、2, 4 - キシレノール、p - tert - ブチルフェノール、クミルフェノール等のフェノール類や、安息香酸、メチル安息香酸、ナフトエ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オレイン酸、ステアリン酸等のカルボン酸類、あるいはそれらの誘導体が挙げられる。

【0026】

本発明で用いるポリアリレート樹脂は、ガラス転移温度が200 以上320 未満であり、210 以上310 未満であることが好ましく、220 以上300 未満であることがより好ましく、230 以上290 未満であることがさらに好ましい。

【0027】

本発明で用いるポリアリレート樹脂には、その特性を損なわない範囲で、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、燐系酸化防止剤等を添加してもよい。

【0028】

本発明で用いるポリアリレート樹脂は、有機溶剤に溶解することで、ワニスとして使用可能である。溶解時の固形分濃度は任意に決めることができる。

【0029】

本発明において、用いるポリアリレート樹脂として、前記一般式 (I) と (II) で示される構造のモル比 $\{ (I) / [(I) + (II)] \}$ が0.20 を超え、0.80 未満となるように重合しポリアリレート樹脂を得ることで、有機溶剤に対する溶解性が特に優れたものとなる。このようなポリアリレート樹脂は、特にケトン化合物および芳香族炭化水素に好適に溶解が可能であり、得られるワニスの安定性も向上する。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明のワニスにおいて、用いるポリアリレート樹脂の有機溶剤に対する溶解性の優劣の判断は、例えば、常温(23)下、固形分濃度10質量%以上で完全に溶解するか否かで確認することができる。一般的に、ポリアリレート樹脂は構成単位によっては、特定の有機溶剤にしか溶解しなかったり、溶剤に対する溶解度が小さかったり、溶解はするものの溶解後数日、場合によっては数時間でゲル化するなど安定性が悪いという問題がある。本発明のワニスにおいては、前記に掲げるいずれの有機溶剤を用いた場合であっても、固形分濃度が10質量%未満でしか溶解しないか、溶解中にゲル化するものは溶解性を有しないと判断をする。

10

【0031】

本発明において、ワニスの製造方法は特に限定されないが、例えば、ポリアリレート樹脂を100 μm以下の大きさに粉碎した後、得られた微粒子を有機溶媒と混合し、必要に応じて攪拌し溶解させることが好ましい。ポリアリレート樹脂を有機溶剤と混合する方法としては、一定温度に保った状態で、所定量の有機溶剤とポリアリレート樹脂を容器に入れ混合液とし、攪拌機により前記混合液を攪拌する方法、または容器を密閉して振とうする方法などが挙げられる。溶解開始から全量が溶解するまでの所要時間は、ポリアリレート樹脂の溶解性だけでなく溶解方法に影響されるが、好ましくは24時間以内、より好ましくは5時間以内に全量が溶解できる条件とすることが作業性の面からも好ましい。溶解中に前記混合液の状態を適時観察し、不溶物(沈殿)、濁り、及びゲル化のいずれもが認められない状態であれば、完全に溶解したと確認できる。この時、ポリアリレート樹脂の粒子の大きさや微細構造によっては溶解に時間を要する場合があるので、そのような場合にはポリアリレート樹脂を平均粒径が100 μm以下となるよう粉碎した後、前記溶解方法にて溶解することで、作業性を向上することができる。

20

【0032】

上記溶解に用いる有機溶剤は、ハロゲン化脂肪族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素、アミド化合物、エーテル化合物、ケトン化合物および芳香族炭化水素から選ばれる少なくとも1種類の有機溶剤である。用いる有機溶剤はポリアリレート樹脂を溶解してワニスとすることができれば特に限定されることはなく、ワニスを使用するプロセス適性に合わせて選択することが好ましい。

30

【0033】

前記ハロゲン化脂肪族炭化水素の具体例としては、例えばジクロロメタン、クロロホルム、クロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ジブロモメタン、トリブロモメタン、ブロモエタン、1,2-ジブロモエタン、1-ブロモプロパンなどが挙げられる。

【0034】

前記ハロゲン化芳香族炭化水素の具体例としては、例えばクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンなどが挙げられる。

【0035】

前記アミド化合物の具体例としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

40

【0036】

前記エーテル化合物の具体例としては、例えば1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0037】

前記ケトン化合物の具体例としては、例えばシクロペンタノン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

【0038】

前記芳香族炭化水素の具体例としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

50

【0039】

本発明で用いるポリアリレート樹脂は、前記有機溶剤に溶解することでワニスとすることができる。なお、ワニスとする際、所望の性能を付与するため、本発明で必要とする性能の範囲内でポリアリレート樹脂以外の他の樹脂を溶解してもよい。他の樹脂の一例としては、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンやポリエーテルイミド等が挙げられる。また、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、微粒子無機フィラー等の各種添加剤を混合して用いてもよい。

【0040】

本発明で得られるワニスの固形分濃度は、1～40質量%であることが好ましく、5～35質量%であることがより好ましい。

10

【0041】

ワニスの使用方法は特に限定されないが、コートにより樹脂や金属などの基材上に被膜を形成する方法や、基材、ドラム、ベルト上に形成した被膜のみを取り外してフィルムを得る方法、繊維状強化材にワニスを含浸させて、溶剤を蒸発させて一般にプリプレグと呼ばれる複合材とする方法、樹脂や金属など基材上に塗膜を形成し、溶剤を蒸発させる前に塗膜面に他の樹脂や金属などの基材を張り合わせ接着剤として使用する方法などが挙げられる。

【0042】

ワニスの乾燥方法は特に限定されないが、効率よく溶媒を除去するためには加熱乾燥することが好ましい。

20

【0043】

このようにしてワニスより得られた被膜やフィルムは、耐熱性、機械特性に優れるため、各種用途に適用が可能となる。例えば、自動車部品、電気・電子部品における耐熱性、機械特性が要求される用途において、金属部品や他の樹脂部品上に被膜を形成したり、単体のフィルムとして、ディスプレイ、基板、絶縁層等として用いることができる。また、第一の基材にワニスを塗布した後、第二の基材を積層、加熱することで一体化させ積層体とすることもできる。

【実施例】

【0044】

次に実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

30

【0045】

1. 評価方法

(1) インヘレント粘度 ($i n h$)

フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン = 60/40 (質量比) の混合液を溶媒として、濃度 1 g/dl、温度 25 の条件で相対粘度 ($r e l$) を測定した。得られた相対粘度より下記式よりインヘレント粘度を算出した。

$$i n h (d l / g) = L n (r e l) / c \quad (c : 濃度)$$

【0046】

(2) ガラス転移温度

示差走査熱分析装置 (パーキンエルマー社製 Diamond DSC) を使用し、昇温速度 10 /min で 30 から 400 まで昇温し、得られた昇温曲線中のガラス転移温度に由来する不連続変化の開始温度をガラス転移温度とした。

40

【0047】

(3) 溶解性

内容量 50 ml のガラス製ねじ口瓶に所定濃度になるよう秤量した樹脂と有機溶剤の合計 30 g を密封し、23 の室温でミックスローターを使用して 70 rpm でねじ口瓶を回転させた。回転を開始して 24 時間後に回転を停止した。その後ねじ口瓶の樹脂溶液を目視観察し、下記基準により溶解性を評価した。なお、有機溶剤として、クロロホルム、

50

クロロベンゼン、N - メチル - 2 - ピロリドン (以下NMP)、1, 3 - ジオキソラン、シクロヘキサノンおよびトルエンのそれぞれを用い、10、20、30質量%の各濃度になるように樹脂溶液を作製した。

○：完全に溶解し、透明性を有した。

○：白濁した。

×：不溶物があった。

【0048】

(4) 溶液安定性

(3)で溶解性の評価を行った各樹脂溶液について、回転を停止したねじ口瓶を23の室温下48時間静置した。その後ねじ口瓶の樹脂溶液を目視観察し、下記基準により溶液安定性を評価した。

○：透明性が維持され、増粘もしなかった

○：白濁し、やや増粘した。ただし流動性は有した。

×：ゲル化した。流動性はなかった。

【0049】

(5) 塗工性

後述の実施例において得られたポリアリレート樹脂を、固形分濃度が20質量%となるようにクロロホルムに溶解しワニスを得た。得られたワニスを、乾燥後の厚みが100 μ mとなるようアプリケーションを用い、ポリエチレンテレフタレート製のフィルム基材上に塗膜を形成後、150 $^{\circ}$ Cで乾燥させ、ポリアリレート樹脂フィルムを得た。得られたポリアリレート樹脂フィルムについて、下記基準により評価した。なお、(3)でクロロホルムを用い、固形分濃度20質量%での溶解性が×のものは、塗工性の評価は行わなかった。

○：フィルム表面が平滑で、厚みが均一で、しかも透明である。

○：平滑性がやや劣る。

×：白濁した。

【0050】

実施例1

水冷用ジャケットと攪拌装置を備えた内容積100Lの反応容器中に、水酸化ナトリウム850gを30Lのイオン交換水に溶解し、ついで2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(以下BPA)3.00mol、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノール(以下BPTMC)3.00mol、および、p - tertブチルフェノール(以下PTBP)0.30molを溶解した。

別の容器でテレフタル酸ジクロリド(以下TPC)3.08mol、イソフタル酸ジクロリド(以下IPC)3.08molをジクロロメタン18Lに溶解した。

それぞれの液を20 $^{\circ}$ Cになるよう調節した後、前記水溶液を攪拌した反応容器中へ、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドの50%水溶液を15g添加し、さらに前記ジクロロメタン溶液を全量投入し、6時間攪拌を続けた後、攪拌機を停止した。

静置分離後に水相を抜き出し、残ったジクロロメタン相に酢酸20gを添加した。その後、イオン交換水30Lを投入し、20分間攪拌してから再度静置して水相を抜き出した。この水洗操作を水相が中性になるまで繰り返した後、ジクロロメタン相をホモキサナーを装着した容器に入った50 $^{\circ}$ Cの温水中に投入して塩化メチレンを蒸発させ、粉末状ポリアリレートを得た。

【0051】

この粉末状ポリアリレートを脱水した後、真空乾燥機を使用して、減圧下130 $^{\circ}$ Cで24時間乾燥してポリアリレート樹脂を得た。この樹脂のインヘレント粘度は0.52dl/gであり、DSC測定では結晶化および融解ピークは認められず、ガラス転移温度は225 $^{\circ}$ Cであった。さらに、得られたポリアリレート樹脂を分級し、平均粒径を100 μ m以下とした。

【0052】

得られたポリアリレート樹脂を用いて、溶解性、溶液安定性および塗工性を評価した。

その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

【 表 1 】

仕込み	実施例 1		比較例 1		比較例 2		実施例 2		実施例 3					
	TPC mol	IPC mol	BPA mol	BPTMC mol	BPZ mol	PTBP mol	TPA mol%	IPA mol%	BPA mol%	BPC mol%	BPTMC mol%	BPZ mol%		
	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08	50	50	50	50	50	50		
	3.08	3.08	4.80	4.80	3.08	3.08	50	50	50	50	50	50		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	3.00	3.00	1.20	1.20	4.80	4.80	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.21	0.21	0.21	0.42		
組成	他成分													
	TPA 50 IPA 50 BPA 50 BPC 0 BPTMC 50 BPZ 0													
樹脂特性	構成比 (I)/(I+II)													
	インヘレント粘度 dl/g 0.50 0.52 225													
溶液特性	ガラス転移温度 °C 0.53 200 250 225													
	有機溶剤の種類													
クロロホルム	溶液濃度		溶解性		安定性		溶解性		安定性		溶解性		安定性	
	10	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
クロロベンゼン	20	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	30	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
NMP	10	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	20	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1,3-ジオキソラン	30	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	10	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
シクロヘキサノン	20	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	30	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
トルエン	10	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	20	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
フィルム	30	質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	塗工性													

【 0 0 5 4 】

実施例 2 ~ 5、比較例 1、2

10

20

30

40

50

BPA、BPTMC、PTBP、TPCおよびIPCの配合比率を表2、3に記載のものにした以外は実施例1と同様の方法でポリアリレート樹脂を作製し、評価を行った。その結果を表1、2に示す。

【0055】

【表2】

仕込み	実施例4		実施例5		実施例6		参考例1		参考例2		
	TPC	mol	TPA	mol%	TPA	mol%	TPC	mol	TPA	mol%	
組成	ジカルボン酸	1.85	30	70	3.08	50	3.08	3.08	3.08	70	
	IPC	4.30	70	30	3.08	50	3.08	3.08	3.08	30	
	二価フェノール(I)	BPA	3.00	50	50	0	50	3.00	3.00	3.00	50
		BPC	0.00	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0
	二価フェノール(II)	BPTMC	3.00	50	50	0	50	0.00	0.00	0.00	0
		BPZ	0.00	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0
	他成分	DMBPC	0.00	0	0	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0
		PTBP	0.30	0.50	0.30	0.50	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	樹脂特性	構成比	(I)/[(I)+(II)]	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
		インヘレント粘度	dl/g	0.52	0.51	0.50	0.53	0.52	0.52	0.52	
ガラス転移温度		°C	215	235	210	200	200	200			
溶液特性	有機溶剤の種類	溶液濃度	溶解性	安定性	溶解性	安定性	溶解性	安定性	溶解性	安定性	
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	
	クロロホルム	30	○	○	○	○	○	○	○	○	
		質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	
	クロロベンゼン	20	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	
		質量%	○	○	○	○	○	○	○	○	
	NMP	10	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	
	1,3-ジオキソラン	10	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	
シクロヘキササン	10	○	○	○	○	○	○	○	○		
	20	○	○	○	○	○	○	○	○		
	30	○	○	○	○	○	○	○	○		
トルエン	10	○	○	○	○	○	○	○	○		
	20	○	○	○	○	○	○	○	○		
	30	○	○	○	○	○	○	○	○		
フィルム	加工性	○	○	○	○	○	○	○	○		

【0056】

10

20

30

40

50

実施例 6

実施例 1 と同じ装置を使用して、水酸化ナトリウム 850 g を 30 L のイオン交換水に溶解し、ついで 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパン (以下 BPC) 3.00 mol、BPTMC 3.00 mol、および、PTBP 0.30 mol を溶解した。別の容器で TPC 3.08 mol、IPC 3.08 mol をジクロロメタン 18 L に溶解した。

それぞれの液を 20 になるよう調節した後、前記水溶液を攪拌した反応容器中へ、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドの 50% 水溶液を 15 g 添加し、さらに前記ジクロロメタン溶液を全量投入し、6 時間攪拌を続けた後、攪拌機を停止した。以降は実施例 1 と同様の操作によりポリアリレート樹脂を得て、各種評価を行った。その結果を表 2 に示す。

10

【0057】

参考例 1

実施例 1 と同じ装置を使用して、水酸化ナトリウム 850 g を 30 L のイオン交換水に溶解し、ついで BPA 3.00 mol、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (以下 BPZ) 3.00 mol、および、PTBP 0.30 mol を溶解した。別の容器で TPC 3.08 mol、IPC 3.08 mol をジクロロメタン 18 L に溶解した。

それぞれの液を 20 になるよう調節した後、前記水溶液を攪拌した反応容器中へ、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドの 50% 水溶液を 15 g 添加し、さらに前記ジクロロメタン溶液を全量投入し、6 時間攪拌を続けた後、攪拌機を停止した。以降は実施例 1 と同様の操作によりポリアリレート樹脂を得て、各種評価を行った。その結果を表 2 に示す。

20

【0058】

参考例 2

実施例 1 と同じ装置を使用して、水酸化ナトリウム 850 g を 30 L のイオン交換水に溶解し、ついで BPA 3.00 mol、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロヘキサン (以下 DMBPC) 3.00 mol、および、PTBP 0.30 mol を溶解した。別の容器で TPC 3.08 mol、IPC 3.08 mol をジクロロメタン 18 L に溶解した。

それぞれの液を 20 になるよう調節した後、前記水溶液を攪拌した反応容器中へ、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドの 50% 水溶液を 15 g 添加し、さらに前記ジクロロメタン溶液を全量投入し、6 時間攪拌を続けた後、攪拌機を停止した。以降は実施例 1 と同様の操作によりポリアリレート樹脂を得て、各種評価を行った。その結果を表 2 に示す。

30

【0059】

比較例 3 ~ 7

BPA、BPC、BPTMC、BPZ、PTBP、TPC および IPC の配合比率を表 3 に記載のものにした以外は実施例 1 と同様の方法でポリアリレート樹脂を得て、各種評価を行った。その結果を表 3 に示す。

40

【0060】

【 表 3 】

仕込み	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7		
						溶解性	安定性									
ジカルボン酸	TPC	3.08	3.08	3.08	3.03	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08	3.03	3.08	3.08	3.08	
	IPC	3.08	3.08	3.08	3.03	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08	3.03	3.08	3.08	3.08	
	BPA	6.00	5.70	6.00	0.00	6.00	6.00	5.70	6.00	6.00	6.00	0.00	6.00	6.00	6.00	
二価フェノール(I)	BPC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	BPTMC	0.00	0.30	0.00	6.00	0.00	5.70	0.00	6.00	0.00	6.00	6.00	0.00	6.00	0.00	
二価フェノール(II)	BPZ	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	PTBP	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
組成	TPA	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	IPA	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	BPA	100	95	100	95	100	95	100	95	100	95	100	95	100	95	
	BPC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	BPTMC	0	5	0	95	0	5	0	95	0	5	0	95	0	5	
構成比	BPZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	(I)/[(I)+(II)]	1.00	0.95	1.00	0.05	0.95	0.05	1.00	0.05	0.95	0.05	1.00	0.05	0.95	0.05	
樹脂特性	インヘレント粘度	dl/g	0.56	0.55	0.51	0.56	0.55	0.51	0.56	0.55	0.51	0.56	0.55	0.51	0.52	
	ガラス転移温度	°C	190	195	255	190	195	255	190	195	255	190	195	255	185	
溶液特性	有機溶剤の種類	溶液濃度	質量%	溶解性	安定性											
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	クロロホルム	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
		30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	クロロベンゼン	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
		30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	NMP	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		20	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
		30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	1,3-ジオキソラン	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		20	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
30		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
シクロヘキサノン	10	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
トルエン	10	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
フィルム	加工性														○	

10

20

30

40

【 0 0 6 1 】

比較例 8

ポリアリレート樹脂に代えてポリカーボネート樹脂（三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロンS-3000）を用いて、各種評価を行った。その結果を表4に示す

50

。なお、塗工性の評価については、クロロホルムに対し、固形分濃度 10 質量%で溶解したワニスを得て、評価を行った。乾燥温度は 120 とした。

【0062】

【表4】

組成	ホスゲン		比較例B	
	二価フェノール	BPA	mol%	mol%
樹脂特性	インヘレント粘度		0.49	
	ガラス転移温度		150	
溶液特性	有機溶剤の種類	溶液濃度		溶解性
	クロロホルム	10	○	安定性
		20	○	
		30	×	
	クロロベンゼン	10	○	
		20	○	
		30	×	
	NMP	10	×	
		20	×	
		30	×	
1,3-ジオキソラン	10	×		
	20	×		
	30	×		
シクロヘキサノン	10	×		
	20	×		
	30	×		
トルエン	10	×		
	20	×		
	30	×		
フィルム	塗工性			

10

20

30

【0063】

実施例 1 ~ 6 で得られたワニスは、所定構造を有するポリアリレート樹脂を用いたため、各種有機溶剤に対する溶解性と溶液安定性に優れていた。このようなワニスから得られるフィルムは、耐熱性が向上し、フィルム表面が平滑で、厚みが均一で、しかも透明であった。

【0064】

比較例 3 ~ 6 では、所定構造を有するポリアリレート樹脂を用いなかったため、特定の有機溶剤に、比較的低濃度でしか溶解せず、溶液安定性も劣ったものとなった。

【0065】

比較例 7 では、溶解性と溶液安定性に優れていたが、所定構造を有するポリアリレート樹脂を用いなかったため、必要とするポリアリレート樹脂の耐熱性を有さなかった。

40

【0066】

比較例 8 では、ポリアリレート樹脂以外の耐熱性樹脂を用いたため、特定のハロゲン系溶媒以外では、溶解性、溶液安定性を有さなかった。用いたワニスでは不透明なフィルムしか得られなかった。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2011-162632(JP,A)
特開昭61-238061(JP,A)
特開2000-079768(JP,A)
特開2013-173928(JP,A)
特開2009-167291(JP,A)
特開2011-246551(JP,A)
国際公開第2014/024787(WO,A1)
特開2011-007914(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D
C08G
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)