

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】令和 4 年 1 月 12 日 (2022.1.12)

【公開番号】特開 2020-122106 (P2020-122106A)

【公開日】令和 2 年 8 月 13 日 (2020.8.13)

【年通号数】公開・登録公報 2020-032

【出願番号】特願 2019-15815 (P2019-15815)

【国際特許分類】

C 0 8 G 6 3 / 0 0 (2006.01)

C 0 8 L 6 7 / 0 4 (2006.01)

10

【F I】

C 0 8 G 6 3 / 0 0

C 0 8 L 6 7 / 0 4

【手続補正書】

【提出日】令和 3 年 12 月 28 日 (2021.12.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

20

【補正方法】変更

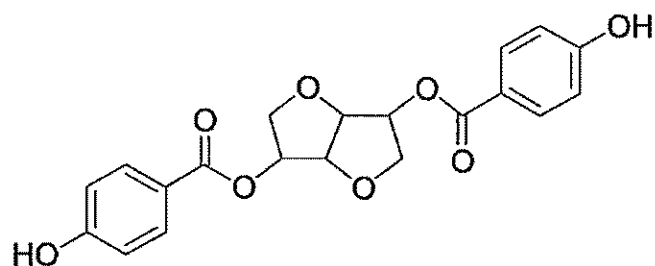
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)

【化 1】



・・・式 (1)

30

で表されるジオール化合物およびその反応性誘導体からなる群から選択される 1 種以上の重合性化合物 (A) に由来する構成単位と、重合性単量体 (B) に由来する構成単位とを含む液晶ポリマーであって、重合性化合物 (A) に由来する構成単位の合計量が、液晶ポリマーを構成する全構成単位 100 モル% に対して 0.01 ~ 7 モル% である、液晶ポリマー。

40

【請求項 2】

重合性単量体 (B) は、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、重合性化合物 (A) とは異なる芳香族ジオール、芳香族アミノカルボン酸、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸からなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 に記載の液晶ポリマー。

【請求項 3】

重合性単量体 (B) は芳香族ヒドロキシカルボン酸を含む、請求項 1 または 2 に記載の液晶ポリマー。

【請求項 4】

重合性単量体 (B) は、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および重合性

50

化合物（Ａ）とは異なる芳香族ジオールを含む、請求項１～３のいずれかに記載の液晶ポリマー。

【請求項５】

芳香族ヒドロキシカルボン酸は、４－ヒドロキシ安息香酸および／または６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸である、請求項２～４のいずれかに記載の液晶ポリマー。

【請求項６】

芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸および２，６－ナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される１種以上である、請求項２～５のいずれかに記載の液晶ポリマー。

【請求項７】

前記の重合性化合物（Ａ）とは異なる芳香族ジオールは、ハイドロキノン、４，４'－ジヒドロキシビフェニルおよび２，６－ジヒドロキシナフタレンからなる群から選択される１種以上である、請求項２～６のいずれかに記載の液晶ポリマー。

10

【請求項８】

請求項１～７のいずれかに記載の液晶ポリマーと無機または有機充填材とを含む液晶ポリマー組成物。

【請求項９】

請求項１～７のいずれかに記載の液晶ポリマーまたは請求項８に記載の液晶ポリマー組成物を加工してなる、成形品、フィルムまたは繊維からなる物品。

【手続補正２】

20

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１０

【補正方法】変更

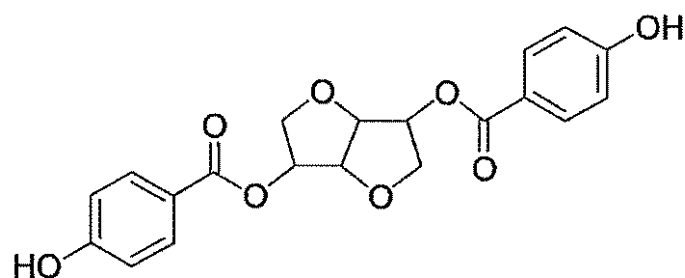
【補正の内容】

【００１０】

すなわち本発明は、式（１）で表されるジオール化合物およびその反応性誘導体からなる群から選択される１種以上の重合性化合物（Ａ）に由来する構成単位と、重合性単量体（Ｂ）に由来する構成単位とを含む液晶ポリマーであって、重合性化合物（Ａ）に由来する構成単位の合計量が、液晶ポリマーを構成する全構成単位１００モル％に対して０．０１～７モル％である、液晶ポリマーに関する。

30

【化２】



・・・式（１）

40

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１２】

本明細書において、式（１）で表されるジオール化合物はビス（４－ヒドロキシ安息香酸）１，４：３，６－ジアンヒドロソルビトールと称される。また、式（１）で表されるジオール化合物のことを、単にジオール化合物と称することもある。

50

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

本発明の液晶ポリマーを得るために用いる、ジオール化合物およびその反応性誘導体からなる群から選択される1種以上の重合性化合物(A)の合計量は、液晶ポリマーに含まれる重合性化合物(A)に由来する構成単位の合計量に相当する。用いる重合性化合物(A)の合計量、すなわち液晶ポリマーに含まれる重合性化合物(A)に由来する構成単位の合計量は、用いる重合性化合物および重合性単量体の合計量、すなわち液晶ポリマーを構成する全構成単位100モル%に対して、0.01~7モル%であり、好ましくは0.05~5モル%であり、より好ましくは0.07~4モル%であり、さらに好ましくは0.1~3モル%である。重合性化合物(A)に由来する構成単位の合計量が液晶ポリマーを構成する全構成単位100モル%に対して7モル%を超えると、耐熱性及び機械物性が低下する。重合性化合物(A)に由来する構成単位の合計量が液晶ポリマーを構成する全構成単位100モル%に対して0.01モル%未満であると、ウェルド強度をはじめとする機械的性質の改善効果が得られない。

10

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明の液晶ポリマーを得るために用いる重合性単量体(B)としては、従来の液晶ポリマーに用いられる単量体、例えば芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、重合性化合物(A)とは異なる芳香族ジオール(すなわち式(1)で表されるジオール化合物を除く芳香族ジオール)、芳香族アミノカルボン酸、芳香族ヒドロシアミン、芳香族ジアミン、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。これらの化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、ヒドロキシ基またはアミノ基を有する単量体を少なくとも1種用いることが望ましい。

20

30

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

本発明の液晶ポリマーは、上記ジオール化合物およびその反応性誘導体からなる群から選択される1種以上の重合性化合物(A)と、重合性単量体(B)とを重合させて成る液晶ポリマーである。本発明の液晶ポリマーを製造する方法に特に制限はなく、ジオール化合物およびその反応性誘導体からなる群から選択される重合性化合物(A)ならびに重合性単量体(B)を、エステル結合またはアミド結合を形成させる公知の重縮合方法、たとえば溶融アシドリシス法、スラリー重合法などに供することにより本発明の液晶ポリマーを得ることができる。

40

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

50

実施例において、下記の略号は以下の化合物を示す。

P O B : 4 - ヒドロキシ安息香酸

B O N 6 : 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸

H Q : ハイドロキノン

B P : 4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル

T P A : テレフタル酸

N D A : 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸

__ I S - P O B 2 : ビス (4 - ヒドロキシ安息香酸) 1 , 4 : 3 , 6 - ジアンヒドロソル
ビトール

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

比較例 1

下記化合物を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に 40 ~ 140 の間を 50 分間かけて昇温し、140 で 30 分保った後、345 まで 7 時間かけて昇温し、さらに 345 で 10 分間反応させた後、345 で減圧を行った。次いで 80 分かけて 5 t o r r まで減圧した後、所定の攪拌トルクに達した時点で重縮合を完結させた。重合中の留去酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。反応容器から内容物を取り出し、粉碎機により液晶ポリマーのペレットを得た。

P O B : 314 . 2 g (35 モル %)

B O N 6 : 61 . 2 g (5 モル %)

H Q : 121 . 7 g (17 モル %)

B P : 157 . 3 g (13 モル %)

T P A : 323 . 9 g (30 モル %)

__ 無水酢酸 : 683 . 5 g (全モノマーのヒドロキシ基 100 モル部に対して 103 モル部)

得られたペレットを成形し、各特性値の評価を行った。その結果を得られた液晶ポリマーの結晶融解温度および熔融粘度とともに表 1 および表 2 に示す。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

10

20

30

40

50

【表 1】

	重合性単量体(B)						重合性単量体(A)	結晶融解 温度(℃)
	POB	BON6	HQ	BP	TPA	NDA	IS-POB2	
比較例 1	35	5	17	13	30	—	—	340

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 3

【補正方法】変更

10

【補正の内容】

【0 0 7 3】

【表 2】

	溶融粘度 (Pa・s)	ウェルド強度 (MPa)	弾性率 (MPa)	引張強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)
比較例 1	21.4	29.9	161.3	158	123	8.3

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

20

【補正対象項目名】0 0 7 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 4】

実施例 1

下記化合物を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に 40 ~ 140 の間を 50 分間かけて昇温し、140 で 30 分保った後、345 まで 7 時間かけて昇温し、さらに 345 で 10 分間反応させた後、345 で減圧を行った。次いで 60 分かけて 10 torr まで減圧した後、所定の攪拌トルクに達した時点で重縮合を完結させた。重合中の留去酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。反応容器から内容物を取り出し、粉碎機により液晶ポリマーのペレットを得た。

30

POB : 628.4 g (70 モル%)

BON6 : 24.5 g (2 モル%)

HQ : 93 g (13 モル%)

NDA : 196.7 g (14 モル%)

IS - POB2 : 25.1 g (1 モル%)

無水酢酸 : 696.8 g (全モノマーのヒドロキシ基 100 モル部に対して 105 モル部)

得られたペレットを成形し、各特性値の評価を行った。その結果を得られた液晶ポリマーの結晶融解温度および溶融粘度とともに表 3 および表 4 に示す。

40

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 5

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 6

【補正方法】削除

【補正の内容】

50

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

実施例 2

下記化合物を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、実施例 1 と同様の手順で重縮合、成形を行い、各特性値の評価を行った。その結果を得られた液晶ポリマーの結晶融解温度および溶融粘度とともに表 3 および表 4 に示す。

10

POB : 628.4 g (70 モル%)

BON6 : 24.5 g (2 モル%)

HQ : 85.9 g (12 モル%)

NDA : 196.7 g (14 モル%)

IS-POB2 : 50.2 g (2 モル%)

無水酢酸 : 696.8 g (全モノマーのヒドロキシ基 100 モル部に対して 105 モル部)

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

比較例 2

下記化合物を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、実施例 1 と同様の手順で重縮合、成形を行い、各特性値の評価を行った。その結果を得られた液晶ポリマーの結晶融解温度および溶融粘度とともに表 3 および表 4 に示す。

30

POB : 628.4 g (70 モル%)

BON6 : 24.5 g (2 モル%)

HQ : 100.1 g (14 モル%)

NDA : 196.7 g (14 モル%)

無水酢酸 : 696.8 g (全モノマーのヒドロキシ基 100 モル部に対して 105 モル部)

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

40

50

【表 3】

	重合性単量体(B)						重合性単量体(A)	結晶融解 温度(℃)
	P O B	B O N 6	H Q	B P	T P A	N D A	IS-P0B2	
実施例 1	70	2	13	—	—	14	1	321
実施例 2	70	2	12	—	—	14	2	317
比較例 2	70	2	14	—	—	14	—	325

【手続補正 2 1】

10

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 8 2】

【表 4】

	熔融粘度 (Pa・s)	ウェルド強度 (MPa)	弾性率 (MPa)	引張強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)
実施例 1	16.6	26.3	225.0	232	158	12.7
実施例 2	18.3	25.8	221.0	230	155	13.1
比較例 2	22.9	23.8	217.4	241	160	11.9

20

【手続補正 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

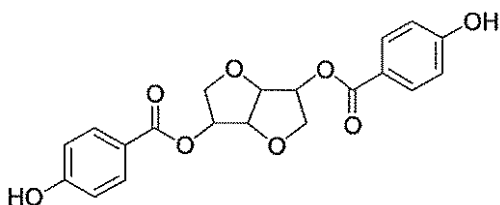
【0 0 8 3】

30

表 1 ～ 4 に示すように、特定のジオール化合物を含有する本発明の液晶ポリマー（実施例 1 ～ 2）は、これ含有しない液晶ポリマー（比較例 2）と比較して、ウェルド強度等の機械特性に優れることが理解される。

本発明の好ましい態様は以下を包含する。

〔1〕式（1）



・・・式（1）

40

で表されるジオール化合物およびその反応性誘導体からなる群から選択される 1 種以上の重合性化合物（A）に由来する構成単位と、重合性単量体（B）に由来する構成単位とを含む液晶ポリマーであって、重合性化合物（A）に由来する構成単位の合計量が、液晶ポリマーを構成する全構成単位 100 モル％に対して 0.01 ～ 7 モル％である、液晶ポリマー。

〔2〕重合性単量体（B）は、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、重合性化合物（A）とは異なる芳香族ジオール、芳香族アミノカルボン酸、芳香族ヒドロキシ

50

アミン、芳香族ジアミン、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸からなる群から選択される１種以上である、〔１〕に記載の液晶ポリマー。

〔３〕重合性単量体（Ｂ）は芳香族ヒドロキシカルボン酸を含む、〔１〕または〔２〕に記載の液晶ポリマー。

〔４〕重合性単量体（Ｂ）は、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および重合性化合物（Ａ）とは異なる芳香族ジオールを含む、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の液晶ポリマー。

〔５〕芳香族ヒドロキシカルボン酸は、４－ヒドロキシ安息香酸および／または６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸である、〔２〕～〔４〕のいずれかに記載の液晶ポリマー。

〔６〕芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸および２，６－ナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される１種以上である、〔２〕～〔５〕のいずれかに記載の液晶ポリマー。

〔７〕前記の重合性化合物（Ａ）とは異なる芳香族ジオールは、ハイドロキノン、４，４’－ジヒドロキシビフェニルおよび２，６－ジヒドロキシナフタレンからなる群から選択される１種以上である、〔２〕～〔６〕のいずれかに記載の液晶ポリマー。

〔８〕〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の液晶ポリマーと無機または有機充填材とを含む液晶ポリマー組成物。

〔９〕〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の液晶ポリマーまたは請求項８に記載の液晶ポリマー組成物を加工してなる、成形品、フィルムまたは繊維からなる物品。

10

20

30

40

50