(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/151763 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/19 (2006.01) *C08G 63/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/057421

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 13 日(13.03.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-076470 2014 年 4 月 2 日(02.04.2014) JP

(71) 出願人: ポリプラスチックス株式会社 **(POLYPLASTICS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目１８番１号 Tokyo (JP). 株式会社ダイセル **(DAICEL CORPORATION)** [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町３番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 坂本 勝利 **(SAKAMOTO, Katsutoshi)**; 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 田口 吉昭 **(TAGUCHI, Yoshiaki)**; 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 中谷 晃司 **(NAKATANI, Kohji)**; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９ 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 橋爪 陽子 **(HASHIZUME, Yoko)**; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９ 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外 **(SHOBAYASHI, Masayuki et al.)**; 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/151763 A1

(54) **Title**: PRODUCTION METHOD FOR LIQUID CRYSTAL POLYESTER, PRODUCTION METHOD FOR HEAT CURABLE LIQUID CRYSTAL POLYESTER COMPOSITION, AND PRODUCTION METHOD FOR CURED PRODUCT

(54) 発明の名称 : 液晶ポリエステルの製造方法、熱硬化性液晶ポリエステル組成物の製造方法、及び硬化物の製造方法

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a production method for a liquid crystal polyester, whereby the formation of bonds other than ester bonds can be suppressed during liquid crystalline polyester production. Provided is a liquid crystal polyester production method including: an acylation step in which a phenolic hydroxy group in an aromatic diol and/or aromatic hydroxy carboxylic acid is acylated using a fatty acid anhydride and an acylated compound is obtained; and an esterification step in which the acylated compound obtained in the acylation step and an aromatic dicarbonate and/or aromatic hydroxy carboxylic acid are esterified.

(57) 要約: 液晶性ポリエステルの製造において、エステル結合以外の結合の形成を抑制できる液晶ポリエステルの製造方法を提供すること。 本発明は、芳香族ジオール及び／又は芳香族ヒドロキシカルボン酸のフェノール性水酸基を、脂肪酸無水物でアシル化してアシル化物を得るアシル化工程と、前記アシル化工程で得られたアシル化物と、芳香族ジカルボン酸及び／又は芳香族ヒドロキシカルボン酸とをエステル交換するエステル交換工程とを含む液晶ポリエステルの製造方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

液晶ポリエステルの製造方法、熱硬化性液晶ポリエステル組成物の製造方法、及び硬化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液晶ポリエステルの製造方法、熱硬化性液晶ポリエステル組成物の製造方法、及び硬化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶性ポリエステルは、機械的特性等に優れ、様々な分野において応用されている。液晶性ポリエステルは、一般的に、芳香族ヒドロキシ酸の水酸基を脂肪酸無水物によってアシル化してアシル化物を得、該アシル化物を芳香族カルボン酸とエステル交換反応させることによって得られる（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１１－２４６６５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、本発明者らによる検討の結果、液晶性ポリエステルの製造において、アシル化及び／又はエステル交換の際に、エステル結合以外の結合が形成され、該結合によって生じた生成物によって反応系の粘度が高まり、反応効率が低下する可能性が見出された。

[0005] 本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものであり、液晶性ポリエステルの製造において、エステル結合以外の結合の形成を抑制できる液晶ポリエステルの製造方法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

[0006] 本発明者らは、所定の触媒の存在下で、アシル化及び／又はエステル交換を行うことによって上記課題を解決できる点を見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0007] （１） 芳香族ジオール及び／又は芳香族ヒドロキシカルボン酸のフェノール性水酸基を、脂肪酸無水物でアシル化してアシル化物を得るアシル化工程と、

前記アシル化工程で得られたアシル化物と、芳香族ジカルボン酸及び／又は芳香族ヒドロキシカルボン酸とをエステル交換するエステル交換工程とを含む液晶ポリエステルの製造方法であって、

前記アシル化工程及び／又はエステル交換工程は、触媒の存在下で行われ、

前記触媒は、酢酸ランタン（ＩＩＩ）、ジアザビシクロウンデセン、ビス（２，４－ペンタンジオナト）モリブデンジオキシド、ビス（２，４－ペンタンジオナト）亜鉛（ＩＩ）、酢酸セリウム（ＩＩＩ）、トリス（２，４－ペンタンジオナト）コバルト（ＩＩＩ）、１－メチルイミダゾール、及びＮ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジンからなる群から選択される少なくとも１種であり、

前記液晶ポリエステル中に含まれる、エステル結合以外の異種結合量が０～２００ｍｍｏｌ／ｋｇである液晶ポリエステルの製造方法。

[0008] （２） 前記触媒は、トリス（２，４－ペンタンジオナト）コバルト（ＩＩＩ）、及び１－メチルイミダゾールからなる群から選択される少なくとも１種である（１）に記載の液晶ポリエステルの製造方法。

[0009] （３） 前記液晶ポリエステルの平均重合度は、５以上１５以下である（１）又は（２）に記載の液晶ポリエステルの製造方法。

[0010] （４） （１）から（３）のいずれかに記載の製造方法により製造した液晶ポリエステルと、水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能基並びに熱重合性官能基を分子内に有する化合物とを溶融混合する溶融混合工程を含む熱硬化性液晶ポリエステル組成物の製造方法。

[0011] （５） （１）から（３）のいずれかに記載の製造方法により製造した液晶ポリエステルと、水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能基並びに熱重合性官能基を分子内に有する化合物とを、溶媒の存在下で混合する混合工程を含む熱硬化性液晶ポリエステル組成物の製造方法。

[0012] （６） （４）又は（５）に記載の製造方法により製造した熱硬化性液晶ポリエステル組成物を硬化する硬化工程を含む硬化物の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、液晶性ポリエステルの製造において、エステル結合以外の結合の形成を抑制できる液晶ポリエステルの製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0015] ＜液晶性ポリエステル＞

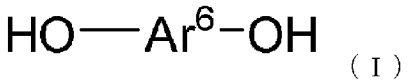
本発明における液晶性ポリエステルとは、溶融加工性ポリエステルであり、溶融時に光学的異方性を示す。溶融異方性の性質は直交偏光子を利用した慣用の偏光検査方法により確認することができる。より具体的には溶融異方性の確認は、オリンパス社製偏光顕微鏡を使用しリンカム社製ホットステージにのせた試料を溶融し、窒素雰囲気下で１５０倍の倍率で観察することにより実施できる。液晶性ポリマーは光学的に異方性であり、直交偏光子間に挿入したとき光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、例えば溶融静止液状態であっても偏光は透過する。

[0016] 本発明における液晶性ポリエステルは、芳香族ジオール及び／又は芳香族ヒドロキシカルボン酸のフェノール性水酸基を、脂肪酸無水物でアシル化してアシル化物を得て、該アシル化物と、芳香族ジカルボン酸及び／又は芳香族ヒドロキシカルボン酸とをエステル交換することで得られる。

[0017] 芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸及び脂肪酸無水物のそれぞれは、通常、液晶性ポリエステルの製造において使用される公知の成分（例えば、特開２００９－１０８１８０等を参照）を使用できる。

[0018] 芳香族ジオールとしては、下記（Ｉ）の一般式（式中、Ａｒ^{6}は、芳香族基、脂環基及び脂肪族基から選ばれる２価の基を表わす）で表わされるものを使用できる。芳香族ジオールの具体例としては、１，４－ベンゼンジオール、１，３－ベンゼンジオール、ナフタレン－２，６－ジオール、４，４’－ビフェニレンジオール、３，３’－ビフェニレンジオール、４，４’－ジヒ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ホンを挙げることができる。

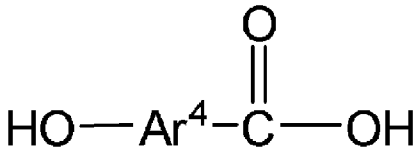
[化1]



（Ｉ）

[0019] 芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、下記（ＩＩ）の一般式（式中、Ａｒ^{4}は、２価の芳香族基を表わす）で表わされるものを使用できる。芳香族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、４－ヒドロキシ安息香酸、３－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、７－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、６－ヒドロキシ－１－ナフトエ酸、４’－ヒドロキシビフェニル－４－カルボン酸等を挙げることができる。

[化2]



（ＩＩ）

[0020] 脂肪酸無水物としては、アシル化剤として公知のものを使用でき、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸等の酸無水物や酢酸クロライド等の酸塩化物等が挙げられる。

[0021] 本発明における液晶性ポリエステルの態様は特に限定されず、芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステルアミド等が挙げられる

[0022] 本発明における液晶性ポリエステルは、より具体的には、

（１）主として芳香族ヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体の１種又は２種以上からなるポリエステル

（２）主として芳香族ヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体の１種又は２種以上、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸及び／又はその誘導体の１種又は２種以上、並びに、芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール及び／又はその誘導体の少なくとも１種又は２種以上とからなるポリエステル

（３）主として芳香族ヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体の１種又は２種以上、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン及び／又はその誘導体の１種又は２種以上、並びに、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸及び／又はその誘導体の１種又は２種以上とからなるポリエステルアミド

（４）主として芳香族ヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体の１種又は２種以上、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン及び／又はその誘導体の１種又は２種以上、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸及び／又はその誘導体の１種又は２種以上、並びに、芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール及び／又はその誘導体の少なくとも１種又は２種以上とからなるポリエステルアミド等が挙げられる。

[0023] 液晶性ポリエステルの構成成分として、必要に応じて、安息香酸等の単官能モノマー、芳香族ヒドロキシジカルボン酸や芳香族トリカルボン酸等の３官能モノマー等の分子量調整剤を併用してもよい。

[0024] ＜液晶性ポリエステルの製造方法＞

本発明の製造方法においては、アシル化工程及び／又はエステル交換工程で所定の触媒を使用する。具体的には、酢酸ランタン（ＩＩＩ）、ジアザビシクロウンデセン、ビス（２，４－ペンタンジオナト）モリブデンジオキシド、ビス（２，４－ペンタンジオナト）亜鉛（ＩＩ）、酢酸セリウム（ＩＩＩ）、トリス（２，４－ペンタンジオナト）コバルト（ＩＩＩ）、１－メチルイミダゾール、及びＮ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジンからなる群から選択される少なくとも１種が使用される。本発明の効果を奏しやすいとい

う点で、触媒は、トリス（２，４－ペンタンジオナト）コバルト（ＩＩＩ）、及び１－メチルイミダゾールからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0025] 通常、アシル化工程及び／又はエステル交換工程における触媒は、重合速度を増加させる作用を有するが、本発明者らによる検討の結果、上記の触媒によれば、重合速度を増加させるだけではなく、液晶性ポリエステルの製造において、エステル結合以外の異種結合が形成しにくくなることが見出された。エステル結合以外の異種結合としては、公知の文献（例えば、“Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｄｅｇｒａｄａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｓｔａｂｉｌｉｔｙ ７６（２００２） ８５－９４”）に例示されるケトン結合、エーテル結合等が挙げられる。液晶性ポリエステルの製造において、エステル結合以外の異種結合の形成が低減されると、反応系の粘度（溶融粘度等）が過度に高まるのを抑制でき、反応効率を改善し得る。

[0026] アシル化工程及び／又はエステル交換工程における触媒の使用量は特に限定されないが、０．０１～１ｍｏｌであってもよい。従来行われてきた液晶ポリエステルの製造方法におけるアシル化工程及び／又はエステル交換工程において、触媒を上記のものに変更することで、本発明の効果が奏される。

[0027] アシル化工程における反応条件としては、液晶性ポリエステルの構成成分のアシル化において通常適用されるものであってもよく、例えば、温度１００～２２０℃、常圧、反応時間１～２４０分であってもよい。反応条件は、使用する出発原料、目的とする反応生成物の種類等により適宜設定することができる。

[0028] エステル交換工程における反応条件としては、液晶性ポリエステルの構成成分のエステル交換工程において通常適用されるものであってもよく、例えば、温度１６０～４００℃、圧力１ｔｏｒｒ～常圧、反応時間５～６０分であってもよい。反応条件は、使用する出発原料、目的とする反応生成物の種類等により適宜設定することができる。

[0029] 本発明による液晶性ポリエステルの製造方法においては、本発明の効果を

阻害又は低下させない範囲で、安定剤、着色剤、充填剤等を添加して重合することも可能である。

[0030] 本発明の製造方法から得られた液晶性ポリエステルは、公知の重合反応（溶融重合法、溶液重合法等）に供してもよい。本発明における液晶性ポリエステルの平均重合度は、５以上１５以下に調整してもよい。液晶性ポリエステルの平均重合度をかかる範囲に調整することで、低融点化でき、熱重合性官能基を添加した際に生じる硬化を抑制できる。液晶性ポリエステルの平均重合度は、液晶ポリエステルの末端数の算出（特開平５－２７１３９４号公報に記載のアミン分解ＨＰＬＣ法による）、及びＧＰＣ測定に基づき特定する。

[0031] 本発明の製造方法によれば、エステル結合以外の異種結合量が０～２００ｍｍｏｌ／ｋｇに低減された液晶ポリエステルが得られる。異種結合量は、公知の文献（例えば、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｄｅｇｒａｄａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｓｔａｂｉｌｉｔｙ ７６ （２００２） ８５－９４）に記載される、ガスクロマトグラフィーによって特定される。

[0032] ＜熱硬化性液晶ポリエステル組成物＞

本発明の製造方法から得られた液晶性ポリエステルを使用して、熱硬化性液晶ポリエステル組成物を調製してもよい。熱硬化性液晶ポリエステル組成物は、液晶ポリエステルと、水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能基並びに熱重合性官能基を分子内に有する化合物とを混合することで得られる。

[0033] 水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能基並びに熱重合性官能基を分子内に有する化合物は、分子内（一分子中）に、液晶ポリエステルが分子鎖末端に有する付加反応性基（水酸基、アシルオキシ基、芳香族環、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種）と反応する官能基と、熱重合性官能基（熱硬化性官能基）とを少なくとも有する化合物である。

[0034] 熱硬化性液晶ポリエステル組成物の製造における混合は、溶媒の存在下で

行ってもよい。溶媒は、その沸点（Ｔｖ）と、液晶ポリエステルの融点（Ｔｍ）との差（Ｔｖ－Ｔｍ）が、－３０℃以上３０℃以下である溶媒であってもよい。

[0035] 溶媒の具体例としては、特に限定されないが、ペンタフルオロフェノール（ＰＦＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡ）、ｏ－ジクロロベンゼン等が挙げられる。

[0036] 溶媒の使用量は、水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能基並びに熱重合性官能基を分子内に有する化合物の使用量との関係で調整してもよい。具体的には、該化合物の量が、溶媒１００質量部に対して１０質量部以上２００質量部以下となるように調整してもよい。

[0037] ＜硬化物＞

本発明における熱硬化性液晶ポリエステル組成物を加熱等によって硬化させる（硬化反応を進行させる）ことにより、硬化物が得られる。加熱によって主に、水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能基並びに熱重合性官能基を分子内に有する化合物に起因する熱重合性官能基同士の反応（重合反応）が進行し、硬化物が形成される。加熱の手段としては、公知乃至慣用の手段を利用することができ、特に限定されない。

[0038] 本発明における熱硬化性液晶ポリエステル組成物を硬化させる際の加熱温度（硬化温度）は、特に限定されないが、１７０～２５０℃が好ましく、より好ましくは２１０～２５０℃、さらに好ましくは２２０～２５０℃である。硬化温度が１７０℃以上であると、硬化反応の進行が十分となりやすく、硬化物の物性が低下しにくい。一方、硬化温度が２５０℃以下であると、硬化物を生成させる工程が煩雑となりにくく、生産性が低下しにくい。なお、硬化温度は、硬化させる間一定となるように制御することもできるし、段階的又は連続的に変動するように制御することもできる。

[0039] 本発明における熱硬化性液晶ポリエステル組成物を硬化させる際の加熱時間（硬化時間）は、特に限定されないが、３～６００分が好ましく、より好ましくは５～４８０分、さらに好ましくは５～３６０分である。硬化時間が

３分以上であると、硬化反応の進行が十分となりやすく、硬化物の物性が低下しにくい。一方、硬化時間が６００分以下であると、硬化物の生産性が低下しにくい。

[0040] 本発明における熱硬化性液晶ポリエステル組成物の硬化は、常圧下で行うこともできるし、減圧下又は加圧下で行うこともできる。また、上記硬化は、一段階で行うこともできるし、二段階以上の多段階に分けて行うこともできる。

実施例

[0041] 以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0042] ［製造例：液晶ポリエステルの製造］

コンデンサーと撹拌機を取り付けた５００ｍＬのフラスコに、４－ヒドロキシ安息香酸９４．３ｇ（０．６８２ｍｏｌ）、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸１０２．７ｇ（０．５４６ｍｏｌ）、４，４’－ジヒドロキシビフェニル２５．４ｇ（０．１３６ｍｏｌ）、無水酢酸１５６．３ｇ（１．５３ｍｏｌ）、及び、表１中の「触媒の種類」の項に示す触媒１０．０ｍｇ（０．１０ｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下で１４０℃まで徐々に温度を上げた後、温度を維持しながら３時間反応させてアシル化反応を完結させた。次いで、０．８℃／分の速度で３４０℃まで昇温しながら酢酸及び未反応の無水酢酸を留去した。その後、３４０℃の温度で３０分撹拌することでエステル交換反応を完結させ、液晶ポリエステルを得た。

[0043] ［Ｔｍの測定］

上記で得られた液晶ポリエステルの融点（Ｔｍ）を、示差走査熱量分析装置（「ＤＳＣ６２００」、エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製）にて、２０℃／分の昇温条件（窒素気流下）で測定した。その結果は、表１の「Ｔｍ」の項に示すとおりであった。

[0044] ［重合度の算出］

上記で得られた液晶ポリエステルの重合度を、該液晶ポリエステルの末端

数の算出（特開平５－２７１３９４号公報に記載のアミン分解ＨＰＬＣ法による）、及びＧＰＣ測定に基づき、算出した。その結果は、表１の「重合度」の項に示すとおりであった。

[0045] ［異種結合量の算出］

各液晶ポリエステルの異種結合量（エステル結合以外の結合の量）は、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｄｅｇｒａｄａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｓｔａｂｉｌｉｔｙ ７６ （２００２） ８５－９４に記載される、ガスクロマトグラフィーによって算出した。

[0046] ［熱硬化性液晶ポリエステル組成物の製造］

上記で得られた液晶ポリエステル２００ｇと、溶媒（ｏ－ジクロロベンゼン）１３０ｇ中に分散させたメチレンビスマレイミド（「ＭＢＰＭ」とも称され、「水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能基並びに熱重合性官能基を分子内に有する化合物」に相当する）６５ｇとを、１７０℃で３０分混合し、混合物を得た。ＭＢＰＭの使用量は、溶媒１００質量部に対して５０質量部である。その後、溶媒を１０ｔｏｒｒの真空下で除去することで、熱硬化性液晶ポリエステル組成物を得た。

[0047] ［熱硬化性液晶ポリエステル組成物の評価］

得られた熱硬化性液晶ポリエステル組成物の溶融粘度及び熱硬化性を下記のように評価した。

[0048] （溶融粘度）

各熱硬化性液晶ポリエステル組成物の溶融粘度は、回転型粘度計（アントンパール社製ＭＣＲ３０１）を用い、温度１７０℃、せん断速度５ｓｅｃ$^{-1}$で測定した。その結果は、表１の「溶融粘度」の項に示すとおりであった。

[0049] （熱硬化性）

各熱硬化性液晶ポリエステル組成物の熱硬化性は、回転型粘度計（アントンパール社製ＭＣＲ３０１）を用い、温度２５０℃、３０分間、せん断速度５ｓｅｃ$^{-1}$で測定したときの複素粘性率を測定し、以下の基準に基づき判定した。その結果は、表１の「熱硬化性」の項に示すとおりであった。

○：＞５×１０^{3}Ｐａ・ｓ

×：≦５×１０^{3}Ｐａ・ｓ

[0050] [表1]

	触媒の種類	Tm (℃)	重合度	異種結合量 (mmol/Kg)	溶融粘度 (Pa・s)	熱硬化性
実施例 1	ﾄﾘｽ(2,4-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵﾅﾄ)ｺﾊﾞﾙﾄ(III)	152	10.2	27	10	○
実施例 2	1-ﾒﾁﾙｲﾐﾀﾞｿﾞｰﾙ	145	11.5	11	6	×
比較例 1	酢酸ｶﾘｳﾑ	154	9.5	206	190	○

[0051] 表１に示されるとおり、本発明の製造方法によって得られる液晶ポリエステルにおいてはエステル結合以外の異種結合量が低減されており、かつ、得られる液晶ポリエステル組成物の溶融粘度が低いことがわかる。また、本発明の製造方法によって得られる液晶ポリエステルによれば、熱硬化性に優れた熱硬化性液晶ポリエステル組成物が得られる。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族ジオール及び／又は芳香族ヒドロキシカルボン酸のフェノール性水酸基を、脂肪酸無水物でアシル化してアシル化物を得るアシル化工程と、

前記アシル化工程で得られたアシル化物と、芳香族ジカルボン酸及び／又は芳香族ヒドロキシカルボン酸とをエステル交換するエステル交換工程とを含む液晶ポリエステルの製造方法であって、

前記アシル化工程及び／又はエステル交換工程は、触媒の存在下で行われ、

前記触媒は、酢酸ランタン（ＩＩＩ）、ジアザビシクロウンデセン、ビス（２，４－ペンタンジオナト）モリブデンジオキシド、ビス（２，４－ペンタンジオナト）亜鉛（ＩＩ）、酢酸セリウム（ＩＩＩ）、トリス（２，４－ペンタンジオナト）コバルト（ＩＩＩ）、１－メチルイミダゾール、及びＮ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジンからなる群から選択される少なくとも１種であり、

前記液晶ポリエステル中に含まれる、エステル結合以外の異種結合量が０～２００ｍｍｏｌ／ｋｇである液晶ポリエステルの製造方法。

[請求項2] 前記触媒は、トリス（２，４－ペンタンジオナト）コバルト（ＩＩＩ）、及び１－メチルイミダゾールからなる群から選択される少なくとも１種である請求項１に記載の液晶ポリエステルの製造方法。

[請求項3] 前記液晶ポリエステルの平均重合度は、５以上１５以下である請求項１又は２に記載の液晶ポリエステルの製造方法。

[請求項4] 請求項１から３のいずれか１項に記載の製造方法により製造した液晶ポリエステルと、水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能基並びに熱重合性官能基を分子内に有する化合物とを溶融混合する溶融混合工程を含む熱硬化性液晶ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項5] 請求項１から３のいずれか１項に記載の製造方法により製造した液晶ポリエステルと、水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能

基並びに熱重合性官能基を分子内に有する化合物とを、溶媒の存在下で混合する混合工程を含む熱硬化性液晶ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項6] 請求項４又は５に記載の製造方法により製造した熱硬化性液晶ポリエステル組成物を硬化する硬化工程を含む硬化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/057421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G63/19(2006.01)i, *C08G63/06*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G63/00-C08G64/42, C08K3/00-3/18, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-183373 A (Polyplastics Co., Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), claims 1, 6; examples & US 2003/0127628 A1 & EP 1321485 A1	1-3 4-6
X Y	JP 2013-166848 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; preparation examples (Family: none)	1-3 4-6
X Y	JP 2013-067779 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims; examples; comparative examples & US 2013/0030143 A1 & CN 102898633 A & KR 10-2013-0014369 A	1-3 4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 May 2015 (27.05.15)	09 June 2015 (09.06.15)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/057421

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-208140 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims; paragraphs [0003], [0188] to [0195]; examples & US 2011/0232944 A1 & KR 10-2011-0108198 A & CN 102212187 A	4-6
P,A	WO 2014/050850 A1 (Daicel Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５７４２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/19(2006.01)i, C08G63/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/00-C08G64/42, C08K3/00-3/18, C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2003-183373 A (ポリプラスチックス株式会社) 2003.07.03, 請求項1, 6, 実施例 & US 2003/0127628 A1 & EP 1321485 A1	1-3 4-6
X Y	JP 2013-166848 A (住友化学株式会社) 2013.08.29, 特許請求の範囲, 製造例 (ファミリーなし)	1-3 4-6
X Y	JP 2013-067779 A (住友化学株式会社) 2013.04.18, 特許請求の範囲,実施例,比較例 & US 2013/0030143 A1 & CN 102898633 A & KR 10-2013-0014369 A	1-3 4-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０５．２０１５	０９．０６．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４０５０
井上　政志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2011-208140 A (三星電子株式会社) 2011.10.20, 特許請求の範囲, [0003],[0188]-[0195],実施例 & US 2011/0232944 A1 & KR 10-2011-0108198 A & CN 102212187 A	4-6
PA	WO 2014/050850 A1 (株式会社ダイセル) 2014.04.03, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6