

(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
2017年4月27日(27.04.2017)



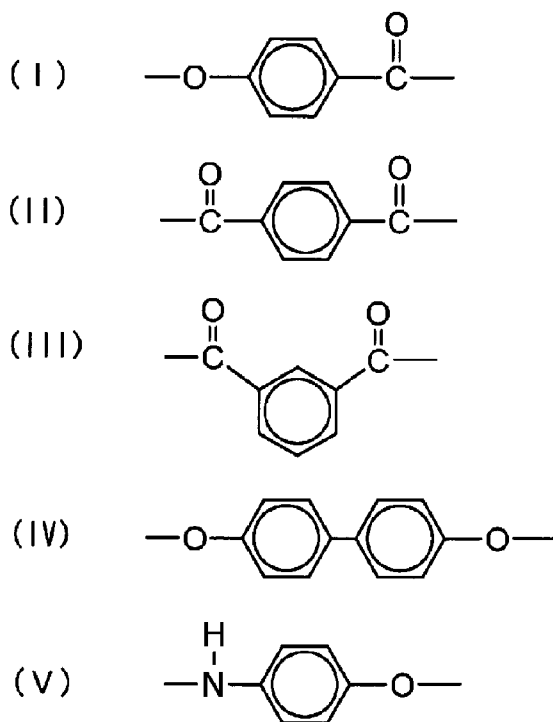
(10) 国際公開番号
WO 2017/068869 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 69/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/075452
- (22) 国際出願日: 2016年8月31日(31.08.2016)
- (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 2015-207436 2015年10月21日(21.10.2015) JP
- (71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLY-PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川原 俊紀 (KAWAHARA, Toshinori); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 横田 俊明 (YOKOTA, Toshiaki); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (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, JP, 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).

[続葉有]

(54) Title: FULLY AROMATIC POLYESTER AMIDE, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 全芳香族ポリエステルアミド及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a fully aromatic polyester amide exhibiting an excellent balance between heat resistance and producibility. A fully aromatic polyester amide according to the present invention includes, as essential constituent components, constituent units (I)-(V), and includes, with respect to all constituent units, 50-69 mol% of constituent unit (I), 9.2-22.5 mol% of constituent unit (II), 2.5-6.3 mol% of constituent unit (III), 8.5-24 mol% of constituent unit (IV), and 1-7 mol% of constituent unit (V). The fully aromatic polyester amide exhibits optical anisotropy when melted.

(57) 要約: 耐熱性及び製造性にバランスよく優れる全芳香族ポリエステルアミドを提供する。本発明に係る全芳香族ポリエステルアミドは、必須の構成成分として、下記構成単位 (I) ~ (V) からなり、全構成単位に対して、構成単位 (I) を 50 ~ 69 モル%、構成単位 (II) を 9.2 ~ 22.5 モル%、構成単位 (III) を 2.5 ~ 6.3 モル%、構成単位 (IV) を 8.5 ~ 24 モル%、構成単位 (V) を 1 ~ 7 モル% 含み、熔融時に光学的異方性を示す。

WO 2017/068869 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：全芳香族ポリエステルアミド及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、全芳香族ポリエステルアミド及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶性ポリマーは、優れた流動性、機械強度、耐熱性、耐薬品性、電気的性質等をバランス良く有するため、高機能エンジニアリングプラスチックとして好適に広く利用されている。液晶性ポリマーとしては、全芳香族ポリエステルとともに、全芳香族ポリエステルアミドが用いられている。例えば、特許文献1には、p-アミノフェノール、4-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、及びテレフタル酸を反応させて得られる芳香族ポリエステルアミドが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平02-086623号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の全芳香族ポリエステルアミドは、耐熱性が十分ではなく、耐熱性の向上が求められている。また、全芳香族ポリエステルアミドは、モノマーの優れた重合性等に基づき、その製造のしやすさに優れること、即ち、製造性に優れることも求められる。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑み、耐熱性及び製造性にバランスよく優れる全芳香族ポリエステルアミド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、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、特定の構成単位からなり、各構成単位の含有量が特定の範囲である全芳香族ポリエステルアミドにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明

を完成するに至った。より具体的に、本発明は、以下のものを提供する。

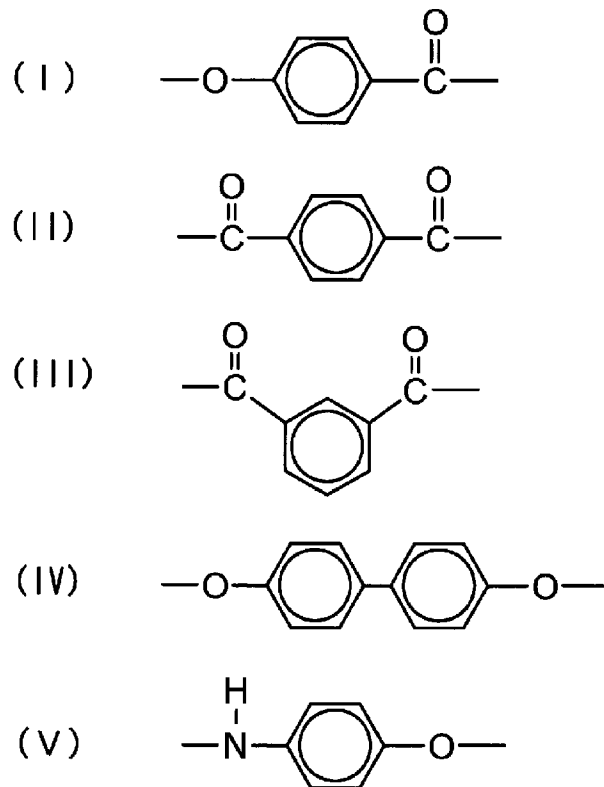
[0007] (1) 必須の構成成分として、下記構成単位 (I) ~ (V) からなり、
全構成単位に対して構成単位 (I) の含有量は 50 ~ 69 モル%であり、
全構成単位に対して構成単位 (II) の含有量は 9.2 ~ 22.5 モル%
であり、

全構成単位に対して構成単位 (III) の含有量は 2.5 ~ 6.3 モル%
であり、

全構成単位に対して構成単位 (IV) の含有量は 8.5 ~ 24 モル%であ
り、

全構成単位に対して構成単位 (V) の含有量は 1 ~ 7 モル%である、熔融
時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミド。

[0008] [化1]



[0009] (2) 融点が 340℃超 370℃以下である請求項 1 に記載の全芳香族
ポリエステルアミド。

[0010] (3) 融点と荷重たわみ温度との差が 110℃以下である請求項 1 又は

2に記載の全芳香族ポリエステルアミドであって、

前記荷重たわみ温度は、前記全芳香族ポリエステルアミド60質量%と、平均繊維径11 μ m、平均繊維長75 μ mのミルドファイバー40質量%とを、前記全芳香族ポリエステルアミドの融点+20℃にて溶融混練して得られるポリエステル樹脂組成物の状態で測定される全芳香族ポリエステルアミド。

[0011] (4) 溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミドの製造方法であって、

前記方法は、脂肪酸金属塩の存在下、4-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、及びN-アセチル-p-アミノフェノールを脂肪酸無水物でアシル化して、1,4-フェニレンジカルボン酸及び1,3-フェニレンジカルボン酸とエステル交換する工程を含み、

4-ヒドロキシ安息香酸、1,4-フェニレンジカルボン酸、1,3-フェニレンジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、及びN-アセチル-p-アミノフェノールからなる全モノマーに対し、

4-ヒドロキシ安息香酸の使用量が50～69モル%、

1,4-フェニレンジカルボン酸の使用量が9.2～22.5モル%、

1,3-フェニレンジカルボン酸の使用量が2.5～6.3モル%、

4,4'-ジヒドロキシビフェニルの使用量が8.5～24モル%、

N-アセチル-p-アミノフェノールの使用量が1～7モル%

であり、

前記脂肪酸無水物の使用量が、4-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、及びN-アセチル-p-アミノフェノールの合計の水酸基当量の1.02～1.04倍である方法。

[0012] (5) 前記脂肪酸金属塩が酢酸金属塩であり、前記脂肪酸無水物が無水酢酸である請求項4に記載の方法。

[0013] (6) 1,4-フェニレンジカルボン酸と1,3-フェニレンジカルボン酸との合計のモル数が4,4'-ジヒドロキシビフェニルとN-アセチル

ー p-アミノフェノールとの合計のモル数の 1 ～ 1.06 倍であり、又は、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルと N-アセチル-p-アミノフェノールとの合計のモル数が 1, 4-フェニレンジカルボン酸と 1, 3-フェニレンジカルボン酸との合計のモル数の 1 ～ 1.06 倍である請求項 5 に記載の方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、特定の構成単位よりなり熔融時に光学的異方性を示す、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、耐熱性及び製造性にバランスよく優れている。

[0015] また、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、成形加工温度があまり高くないために、特殊な構造を持った成形機を用いずとも射出成形、押出成形、圧縮成形等が可能である。

[0016] 本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、上記の通り、成形性に優れ、且つ様々な成形機を用いて成形可能である結果、種々の立体成形品、繊維、フィルム等に容易に加工できる。このため、本発明の全芳香族ポリエステルアミドの好適な用途である、コネクター、CPUソケット、リレースイッチ部品、ボビン、アクチュエータ、ノイズ低減フィルターケース又はOA機器の加熱定着ロール等の成形品も容易に得られる。

発明を実施するための形態

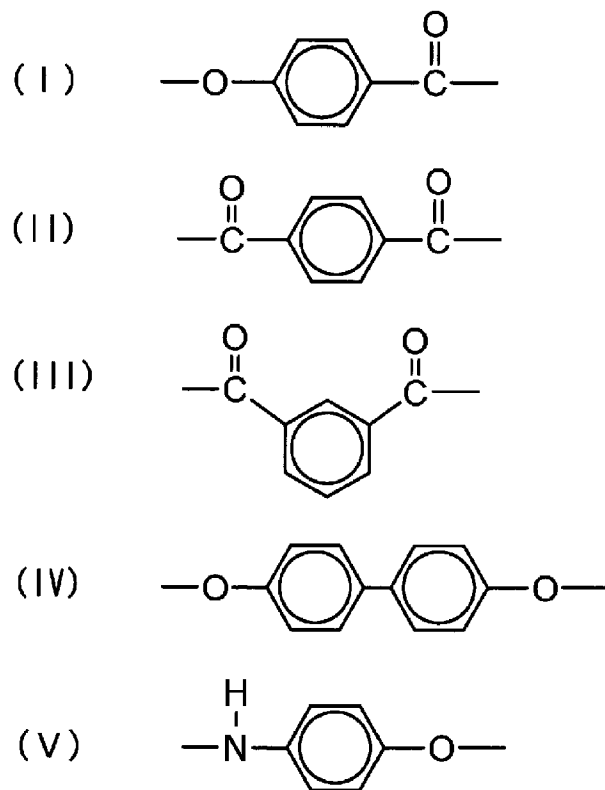
[0017] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0018] <全芳香族ポリエステルアミド>

本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、下記構成単位 (I)、下記構成単位 (II)、下記構成単位 (III)、下記構成単位 (IV)、及び下記構成単位 (V) からなる。

[0019]

[化2]



[0020] 構成単位 (I) は、4-ヒドロキシ安息香酸（以下、「HBA」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、全構成単位に対して構成単位 (I) を50～69モル%含む。構成単位 (I) の含有量が50モル%未満、又は69モル%を超えると、耐熱性及び製造性の少なくとも1つが不十分となりやすい。

[0021] 構成単位 (II) は、1,4-フェニレンジカルボン酸（以下、「TA」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、全構成単位に対して構成単位 (II) を9.2～22.5モル%含む。構成単位 (II) の含有量が9.2モル%未満、又は22.5モル%を超えると、耐熱性及び製造性の少なくとも1つが不十分となりやすい。

[0022] 構成単位 (III) は、1,3-フェニレンジカルボン酸（以下、「IA」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、全構成単位に対して構成単位 (III) を2.5～6.3モル%含む。構成単位 (III) の含有量が2.5モル%未満、又は6.3モル%を超えると

、耐熱性及び製造性の少なくとも1つが不十分となりやすい。

[0023] 構成単位（I V）は、4，4'-ジヒドロキシビフェニル（以下、「B P」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドには、全構成単位に対して構成単位（I V）を8.5～24モル%含む。構成単位（I V）の含有量が8.5モル%未満、又は24モル%を超えると、耐熱性及び製造性の少なくとも1つが不十分となりやすい。

[0024] 構成単位（V）は、N-アセチル-p-アミノフェノール（以下、「A P A P」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドには、全構成単位に対して構成単位（V）を1～7モル%含む。構成単位（V）の含有量が1モル%未満であると、耐熱性は良好でありつつも、製造性が不十分となりやすい。構成単位（V）の含有量が7モル%を超えると、耐熱性及び製造性の少なくとも1つが不十分となりやすい。

[0025] 以上の通り、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、特定の構成単位である（I）～（V）のそれぞれを、全構成単位に対して特定の量含有するため、耐熱性及び製造性にバランスよく優れる。

[0026] 上記の耐熱性を表す指標として、融点と荷重たわみ温度（以下、「D T U L」ともいう。）との差が挙げられる。この差が、110℃以下であると耐熱性が高くなる傾向にあり好ましい。D T U Lは、前記全芳香族ポリエステルアミド60質量%と、平均繊維径11 μm、平均繊維長75 μmのミルドファイバー40質量%とを、前記全芳香族ポリエステルアミドの融点+20℃にて溶融混練して得られるポリエステル樹脂組成物の状態で測定される値であり、I S O 7 5 - 1，2に準拠して測定することができる。

[0027] 次いで、本発明の全芳香族ポリエステルアミドの製造方法について説明する。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、直接重合法やエステル交換法等を用いて重合される。重合に際しては、溶融重合法、溶液重合法、スラリー重合法、固相重合法等が用いられる。

[0028] 本発明では、重合に際し、重合モノマーに対するアシル化剤や、酸塩化物誘導体として末端を活性化したモノマーを使用できる。アシル化剤としては

、無水酢酸等の脂肪酸無水物等が挙げられる。

[0029] これらの重合に際しては種々の触媒の使用が可能であり、代表的なものとしては、ジアルキル錫酸化物、ジアリール錫酸化物、二酸化チタン、アルコキシチタン珪酸塩類、チタンアルコラート類、脂肪酸金属塩、 BF_3 の如きルイス酸塩等が挙げられ、脂肪酸金属塩が好ましい。触媒の使用量は一般にはモノマーの全質量に基づいて約0.001～1質量%、特に約0.003～0.2質量%が好ましい。

[0030] また、溶液重合又はスラリー重合を行う場合、溶媒としては流動パラフィン、高耐熱性合成油、不活性鉱物油等が用いられる。

[0031] 反応条件としては、例えば、反応温度200～380℃、最終到達圧力0.1～760 Torr（即ち、13～101,080 Pa）である。特に熔融反応では、例えば、反応温度260～380℃、好ましくは300～360℃、最終到達圧力1～100 Torr（即ち、133～13,300 Pa）、好ましくは1～50 Torr（即ち、133～6,670 Pa）である。

[0032] 反応は、全原料モノマー（HBA、TA、IA、BP、及びAPAP）、アシル化剤、及び触媒を同一反応容器に仕込んで反応を開始させることもできるし（一段方式）、原料モノマーHBA、BP、及びAPAPの水酸基をアシル化剤によりアシル化させた後、TA及びIAのカルボキシル基と反応させることもできる（二段方式）。

[0033] 熔融重合は、反応系内が所定温度に達した後、減圧を開始して所定の減圧度にしてから行う。攪拌機のトルクが所定値に達した後、不活性ガスを導入し、減圧状態から常圧を経て、所定の加圧状態にして反応系から全芳香族ポリエステルアミドを排出する。

[0034] 上記重合方法により製造された全芳香族ポリエステルアミドは、更に常圧又は減圧、不活性ガス中で加熱する固相重合により分子量の増加を図ることができる。固相重合反応の好ましい条件は、反応温度230～350℃、好ましくは260～330℃、最終到達圧力10～760 Torr（即ち、1

， 330～101， 080Pa）である。

[0035] 本発明の全芳香族ポリエステルアミドの製造方法は、脂肪酸金属塩の存在下、4-ヒドロキシ安息香酸、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、及びN-アセチル-p-アミノフェノールを脂肪酸無水物でアシル化して、1，4-フェニレンジカルボン酸及び1，3-フェニレンジカルボン酸とエステル交換する工程を含むことが好ましく、

4-ヒドロキシ安息香酸、1，4-フェニレンジカルボン酸、1，3-フェニレンジカルボン酸、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、及びN-アセチル-p-アミノフェノールからなる全モノマーに対し、

4-ヒドロキシ安息香酸の使用量が50～69モル%、

1，4-フェニレンジカルボン酸の使用量が9.2～22.5モル%、

1，3-フェニレンジカルボン酸の使用量が2.5～6.3モル%、

4，4'-ジヒドロキシビフェニルの使用量が8.5～24モル%、

N-アセチル-p-アミノフェノールの使用量が1～7モル%

であることが好ましく、

前記脂肪酸無水物の使用量は、4-ヒドロキシ安息香酸、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、及びN-アセチル-p-アミノフェノールの合計の水酸基当量の1.02～1.04倍であることが好ましい。上記脂肪酸金属塩が酢酸金属塩であり、上記脂肪酸無水物が無水酢酸であることがより好ましい。また、1，4-フェニレンジカルボン酸と1，3-フェニレンジカルボン酸との合計のモル数は、4，4'-ジヒドロキシビフェニルとN-アセチル-p-アミノフェノールとの合計のモル数の1～1.06倍であり、又は、4，4'-ジヒドロキシビフェニルとN-アセチル-p-アミノフェノールとの合計のモル数は、1，4-フェニレンジカルボン酸と1，3-フェニレンジカルボン酸との合計のモル数の1～1.06倍であることがより好ましい。

[0036] 次いで、全芳香族ポリエステルアミドの性質について説明する。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、溶融時に光学的異方性を示す。溶融時に光

学的異方性を示すことは、本発明の全芳香族ポリエステルアミドが液晶性ポリマーであることを意味する。

[0037] 本発明において、全芳香族ポリエステルアミドが液晶性ポリマーであることは、全芳香族ポリエステルアミドが熱安定性と易加工性を併せ持つ上で不可欠な要素である。上記構成単位（Ⅰ）～（Ⅴ）から構成される全芳香族ポリエステルアミドは、構成成分及びポリマー中のシーケンス分布によっては、異方性溶融相を形成しないものも存在するが、本発明のポリマーは溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミドに限られる。

[0038] 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。

[0039] ネマチックな液晶性ポリマーは融点以上で著しく粘性低下を生じるので、一般的に融点又はそれ以上の温度で液晶性を示すことが加工性の指標となる。融点（液晶性発現温度）は、でき得る限り高い方が耐熱性の観点からは好ましいが、ポリマーの溶融加工時の熱劣化や成形機の加熱能力等を考慮すると、340℃超370℃以下であることが好ましい目安となる。なお、より好ましくは、345～365℃である。

[0040] <ポリエステルアミド樹脂組成物>

上記の本発明の全芳香族ポリエステルアミドには、使用目的に応じて各種の繊維状、粉粒状、板状の無機及び有機の充填剤を配合することができる。

[0041] 本発明のポリエステルアミド樹脂組成物に配合される、無機充填剤としては、繊維状、粒状、板状のものがある。

[0042] 繊維状無機充填剤としてはガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化

珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、ウォラストナイトの如き珪酸塩の繊維、硫酸マグネシウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物等の無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。

[0043] また、粉粒状無機充填剤としてはカーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、クレー、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。

[0044] また、板状無機充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、タルク、各種の金属箔等が挙げられる。

[0045] 有機充填剤の例を示せば芳香族ポリエステル繊維、液晶性ポリマー繊維、芳香族ポリアミド、ポリイミド繊維等の耐熱性高強度合成繊維等である。

[0046] これらの無機及び有機充填剤は一種又は二種以上併用することができる。繊維状無機充填剤と粒状又は板状無機充填剤との併用は、機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。特に好ましくは、繊維状充填剤としてガラス繊維、板状充填剤としてマイカ及びタルクであり、その配合量は、全芳香族ポリエステルアミド100質量部に対して120質量部以下、好ましくは20～80質量部である。ガラス繊維をマイカ又はタルクと組み合わせることで、ポリエステルアミド樹脂組成物は、熱変形温度、機械的物性等の向上が特に顕著である。

[0047] これらの充填剤の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することができる。

[0048] 本発明のポリエステルアミド樹脂組成物は、上述の通り、必須成分として、本発明の全芳香族ポリエステルアミド、無機又は有機充填剤を含むが、本

発明の効果を害さない範囲であれば、その他の成分が含まれていてもよい。

ここで、その他の成分とは、どのような成分であってもよく、例えば、その他の樹脂、酸化防止剤、安定剤、顔料、結晶核剤等の添加剤を挙げることができる。

[0049] また、本発明のポリエステルアミド樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法で、ポリエステルアミド樹脂組成物を調製することができる。

[0050] <ポリエステルアミド成形品>

本発明のポリエステルアミド成形品は、本発明の全芳香族ポリエステルアミド又はポリエステルアミド樹脂組成物を成形してなる。成形方法としては、特に限定されず一般的な成形方法を採用することができる。一般的な成形方法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクション成形等の方法を例示することができる。

[0051] 本発明の全芳香族ポリエステルアミド等を成形してなるポリエステルアミド成形品は、耐熱性、靱性に優れる。また、本発明のポリエステルアミド樹脂組成物を成形してなるポリエステルアミド成形品は、耐熱性、靱性に優れるとともに、無機又は有機充填剤を含むため、機械的強度等が更に改善される。

[0052] また、本発明の全芳香族ポリエステルアミド、ポリエステルアミド樹脂組成物は、成形性に優れるため、容易に所望の形状のポリエステルアミド成形品が得られる。

[0053] 以上のような性質を有する本発明のポリエステルアミド成形品の好ましい用途としては、コネクタ、CPUソケット、リレースイッチ部品、ボビン、アクチュエータ、ノイズ低減フィルターケース又はOA機器の加熱定着ロール等が挙げられる。

実施例

[0054] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施

例に限定されない。

[0055] <実施例 1>

攪拌機、還流カラム、モノマー投入口、窒素導入口、減圧／流出ラインを備えた重合容器に、以下の原料モノマー、脂肪酸金属塩触媒、アシル化剤を仕込み、窒素置換を開始した。

(I) 4-ヒドロキシ安息香酸 10.6 モル (64 モル%) (HBA)

(II) テレフタル酸 2.4 モル (14.5 モル%) (TA)

(III) イソフタル酸 0.6 モル (3.5 モル%) (IA)

(IV) 4,4'-ジヒドロキシビフェニル 2.7 モル (16 モル%) (BP)

(V) N-アセチル-p-アミノフェノール 0.3 モル (2 モル%) (APAP)

酢酸カリウム触媒 110 mg

無水酢酸 1715 g (HBAとBPとのAPAPとの合計の水酸基当量の1.03倍)

原料を仕込んだ後、反応系の温度を140℃に上げ、140℃で1時間反応させた。その後、更に360℃まで5.5時間かけて昇温し、そこから20分かけて10 Torr (即ち1330 Pa) まで減圧にして、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら溶融重合を行った。攪拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出した。

[0056] <評価>

実施例1の全芳香族ポリエステルアミドについて、融点、DTUL、及び製造性の評価を以下の方法で行った。評価結果を表1～3に示す。

[0057] [融点]

DSC (TAインスツルメント社製) にて、ポリマーを室温から20℃／分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度 (Tm1) の観測後、(Tm1 + 40)℃の温度で2分間保持した後、20℃／分の降温条件で

室温まで一旦冷却した後、再度、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピークの温度を測定した。

[0058] [DTUL]

ポリマー60質量%とガラス繊維（セントラル硝子（株）製、ミルドファイバー、平均繊維径 $11\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $75\mu\text{m}$ ）40質量%を二軸押出機（（株）日本製鋼所製TEX30 α 型）を用いて、ポリマーの融点 $+20^{\circ}\text{C}$ のシリンダー温度にて熔融混練し、ポリエステル樹脂組成物ペレットを得た。

上記ポリエステル樹脂組成物ペレットを、成形機（住友重機械工業（株）製「SE100DU」）を用いて、以下の成形条件で成形し、測定用試験片（ $4\text{mm}\times 10\text{mm}\times 80\text{mm}$ ）を得た。この試験片を用いて、ISO75-1, 2に準拠した方法で荷重たわみ温度を測定した。なお、曲げ応力としては、 1.8MPa を用いた。結果を表1～3に示す。

〔成形条件〕

シリンダー温度：ポリマーの融点 $+20^{\circ}\text{C}$

金型温度： 80°C

背圧： 2MPa

射出速度： $33\text{mm}/\text{sec}$

[0059] [製造性]

上述した重合容器の下部からポリマーを排出する際の挙動を観察し、以下の基準に従って製造性を評価した。結果を表1～4に示す。

○：ポリマーを問題なくストランドとして排出でき、このストランドをペレット状にカッティングできた場合、製造性は良好であると評価した。

×：重合途中に容器内で固化等を起こしてポリマーを排出できない場合、又は、ポリマーをストランドとして排出できてもこのストランドをカッティングできない場合、製造性は不良であると評価した。

[0060] <実施例2～16、比較例1～8>

原料モノマーの種類、仕込み比率（モル%）を表1～3に示す通りとした

以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを得た。また、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 ～ 3 に示す。

[0061] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
HBA(モル%)	64	52	56	56	56	56	69	67	64
TA(モル%)	14.5	19.2	17.6	17.6	16.5	17.05	10.5	11.9	13.6
IA(モル%)	3.5	4.8	4.4	4.4	5.5	4.95	5	4.6	4.4
BP(モル%)	16	19	16.5	17.6	17.6	17.6	13.5	14.5	16
APAP(モル%)	2	5	5.5	4.4	4.4	4.4	2	2	2
合計(モル%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
融点(°C)	353	346	354	361	348	355	341	346	347
DTUL(°C)	268	266	268	256	258	267	268	254	268
融点-DTUL	85	80	86	105	90	88	73	92	79
製造性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0062] [表2]

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
HBA(モル%)	56	50	58	58	62	62	60
TA(モル%)	17.0	20.0	18	18	16	16	17
IA(モル%)	5	5	3	3	3	3	3.5
BP(モル%)	18	20	16	14	14	12	14
APAP(モル%)	4	5	5	7	5	7	6
合計(モル%)	100	100	100	100	100	100	100
融点(°C)	353	353	353	353	349	358	347
DTUL(°C)	246	248	273	269	278	267	255
融点-DTUL	107	105	80	84	71	91	92
製造性	○	○	○	○	○	○	○

[0063]

[表3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
HBA(モル%)	55	49.5	64	71	50	50	50	60
TA(モル%)	15.5	21.2	7	9.1	23.75	12.5	14	13.5
IA(モル%)	7	4.1	11	5.4	1.25	12.5	11	6.5
BP(モル%)	22.5	20.2	9	14.5	20	20	25	13.5
APAP(モル%)	0	5	9	0	5	5	0	6.5
合計(モル%)	100	100	100	100	100	100	100	100
融点(°C)	347	371	340	341	377	281	318	329
DTUL(°C)	262	273	178	262	304	150	217	213
融点-DTUL	85	98	162	79	73	131	101	116
製造性	×	×	×	×	×	○	×	○

請求の範囲

[請求項1]

必須の構成成分として、下記構成単位 (I) ~ (V) からなり、
全構成単位に対して構成単位 (I) の含有量は 50 ~ 69 モル%で
あり、

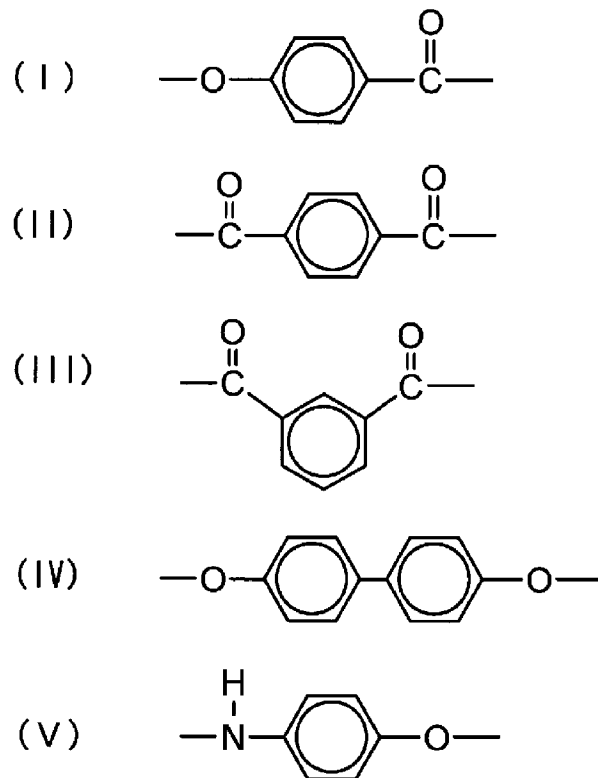
全構成単位に対して構成単位 (II) の含有量は 9.2 ~ 22.5
モル%であり、

全構成単位に対して構成単位 (III) の含有量は 2.5 ~ 6.3
モル%であり、

全構成単位に対して構成単位 (IV) の含有量は 8.5 ~ 24 モル
%であり、

全構成単位に対して構成単位 (V) の含有量は 1 ~ 7 モル%である
、熔融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミド。

[化1]



[請求項2]

融点が 340℃超 370℃以下である請求項 1 に記載の全芳香族ポリ
エステルアミド。

[請求項3] 融点と荷重たわみ温度との差が110℃以下である請求項1又は2に記載の全芳香族ポリエステルアミドであって、

前記荷重たわみ温度は、前記全芳香族ポリエステルアミド60質量%と、平均繊維径11 μ m、平均繊維長75 μ mのミルドファイバー40質量%とを、前記全芳香族ポリエステルアミドの融点+20℃にて溶融混練して得られるポリエステル樹脂組成物の状態で測定される全芳香族ポリエステルアミド。

[請求項4] 溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミドの製造方法であって、

前記方法は、脂肪酸金属塩の存在下、4-ヒドロキシ安息香酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、及びN-アセチル-p-アミノフェノールを脂肪酸無水物でアシル化して、1, 4-フェニレンジカルボン酸及び1, 3-フェニレンジカルボン酸とエステル交換する工程を含み、

4-ヒドロキシ安息香酸、1, 4-フェニレンジカルボン酸、1, 3-フェニレンジカルボン酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、及びN-アセチル-p-アミノフェノールからなる全モノマーに対し、

4-ヒドロキシ安息香酸の使用量が50～69モル%、

1, 4-フェニレンジカルボン酸の使用量が9.2～22.5モル%、

1, 3-フェニレンジカルボン酸の使用量が2.5～6.3モル%、

4, 4'-ジヒドロキシビフェニルの使用量が8.5～24モル%、

N-アセチル-p-アミノフェノールの使用量が1～7モル%であり、

前記脂肪酸無水物の使用量が、4-ヒドロキシ安息香酸、4, 4'

ージヒドロキシビフェニル、及びN-アセチル-p-アミノフェノールの合計の水酸基当量の1.02～1.04倍である方法。

[請求項5] 前記脂肪酸金属塩が酢酸金属塩であり、前記脂肪酸無水物が無水酢酸である請求項4に記載の方法。

[請求項6] 1,4-フェニレンジカルボン酸と1,3-フェニレンジカルボン酸との合計のモル数が4,4'-ジヒドロキシビフェニルとN-アセチル-p-アミノフェノールとの合計のモル数の1～1.06倍であり、又は、4,4'-ジヒドロキシビフェニルとN-アセチル-p-アミノフェノールとの合計のモル数が1,4-フェニレンジカルボン酸と1,3-フェニレンジカルボン酸との合計のモル数の1～1.06倍である請求項5に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/075452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/44(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)

C08G69/44

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/115168 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 08 August 2013 (08.08.2013), claim 1; paragraphs [0038], [0039], [0045], [0082] to [0084]; table 1 & US 2015/0010744 A1 claim 1; paragraphs [0031], [0032], [0038], [0076] to [0078]; table 1 & JP 5909508 B2 & CN 104080836 A	1-6 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
03 October 2016 (03.10.16)

Date of mailing of the international search report
18 October 2016 (18.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/075452

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 98/56578 A1 (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 17 December 1998 (17.12.1998), page 11, lines 5 to 20; page 26, lines 4 to 6; page 31, lines 25 to 29 & EP 919363 A1 paragraphs [0057], [0058], [0126], [0168] & JP 11-58604 A	1-3 4-6
X Y	JP 6-263857 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 20 September 1994 (20.09.1994), claim 1; paragraphs [0034], [0038], [0070] to [0072] (Family: none)	1-3 4-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G69/44(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. C08G69/44

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	W0 2013/115168 A1 (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.08.08, 請求項1, [0038], [0039], [0045], [0082]-[0084], [表1] & US 2015/0010744 A1, claim1, [0031], [0032], [0038], [0076]-[0078], TABLE1 & JP 5909508 B2 & CN 104080836 A	1-6 4-6
X Y	W0 98/56578 A1 (日本石油化学株式会社) 1998.12.17, p11 5行~20行, p26 4~6行, p31 25行~29行 & EP 919363 A1, [0057], [0058], [0126], [0168] & JP 11-58604 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

03.10.2016

国際調査報告の発送日

18.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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）

藤井 勲

4 J

6289

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
X Y	JP 6-263857 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1994. 09. 20, 請求項 1, [0034], [0038], [0070]-[0072] (ファミリーなし)	1-3 4-6