

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4679721号
(P4679721)

(45) 発行日 平成23年4月27日 (2011. 4. 27)

(24) 登録日 平成23年2月10日 (2011. 2. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 63/60 (2006. 01)

C O 8 G 63/60

B 3 2 B 27/00 (2006. 01)

B 3 2 B 27/00

A

C O 8 G 69/44 (2006. 01)

C O 8 G 69/44

C O 8 J 5/00 (2006. 01)

C O 8 J 5/00

C F D

C O 8 J 5/18 (2006. 01)

C O 8 J 5/18

請求項の数 41 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-396452 (P2000-396452)
 (22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)
 (65) 公開番号 特開2001-226471 (P2001-226471A)
 (43) 公開日 平成13年8月21日 (2001. 8. 21)
 審査請求日 平成19年12月12日 (2007. 12. 12)
 (31) 優先権主張番号 09/484120
 (32) 優先日 平成12年1月14日 (2000. 1. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500100822
 ティコナ・エルエルシー
 アメリカ合衆国ケンタッキー州41042
 , フローレンス, ディクシー・ハイウェイ
 8040
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100071124
 弁理士 今井 庄亮
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

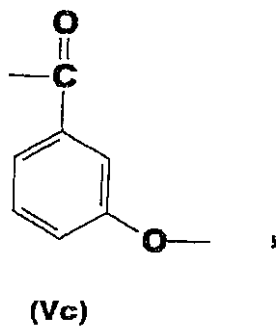
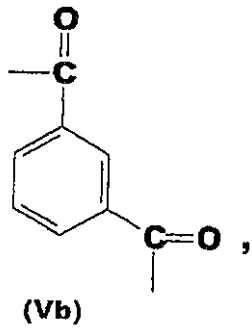
(54) 【発明の名称】 高度な伸縮性を有する非晶質異方性溶融体形成ポリマーを製造するための方法およびそれによつて製造されるポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

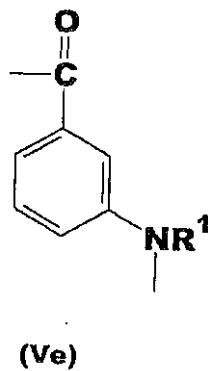
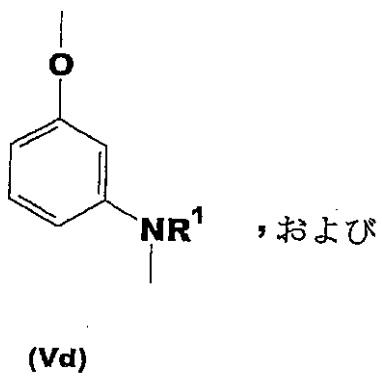
【請求項 1】

非晶質異方性溶融体形成ポリマーを形成するための方法であつて、

【化 1】



10

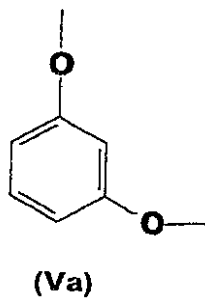


20

〔式中、 R^1 は、独立に、水素；および、 $C_1 - C_6$ アルキルからなる群より選択される。〕

からなる群より選択される少なくとも1つのさらなる単位と組み合わせさせた、

【化 2】

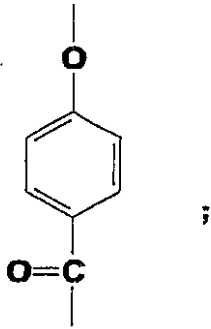


30

から本質的になる繰返し単位 V を、

繰返し単位 I、II、III および IV を含むポリマーに配合することを含み、
ここで、繰返し単位 I が、

【化 3】

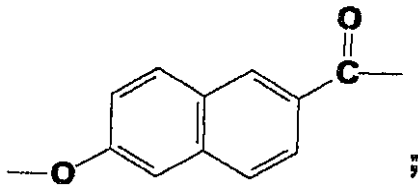


10

であり；

繰り返し単位 I I が、

【化 4】

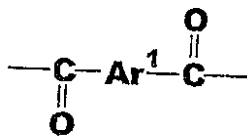


20

であり；

繰り返し単位 I I I が、

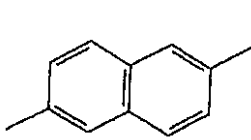
【化 5】



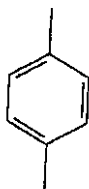
30

〔式中、Ar¹は、

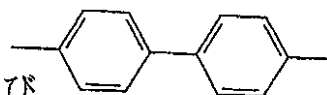
【化 6】



,



, および



40

およびそれらの混合物からなる群より選択される。〕

であり；

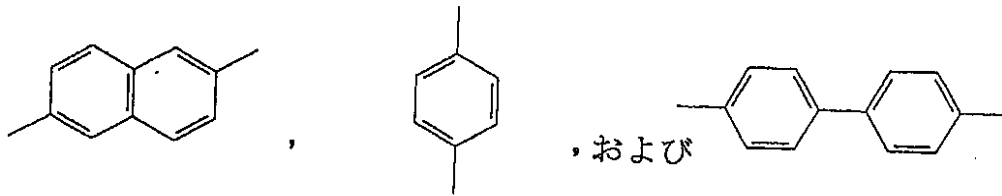
繰り返し単位 I V が、

【化 7】



〔式中、Ar²は、

【化 8】



およびそれらの混合物からなる群より選択され、Xは、独立に、OおよびNR²（ここで、R²は、独立に、水素；および、C₁-C₆アルキルからなる群より選択される。）からなる群より選択される。）

10

であり；

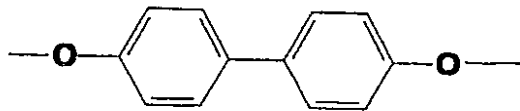
前記ポリマーは、本質的に、15～60mol%の繰返し単位I；15～60mol%の繰返し単位II；5～20mol%の繰返し単位III；5～20mol%の繰返し単位IV；および、7～15mol%の繰返し単位Vからなり；かつ、

（a）繰返し単位IおよびIIは、合わせて、ポリマー中に、50～75mol%の量存在し；

（b）ポリマーは、式：

【化 9】

20



で表される繰返し単位を少なくとも5mol%含有するが、

ただし、単位（Va）、（Vb）、（Vd）および（Ve）が組み合わさってポリマーの5mol%以下を構成し、そして、単位（Vc）も存在する場合には、繰返し単位Iが、ポリマー中に、少なくとも30mol%の量存在し、

ポリマーの重量平均分子量が、10,000～80,000である、

30

前記非晶質異方性溶融体形成ポリマーを形成するための方法。

【請求項 2】

繰返し単位Vが

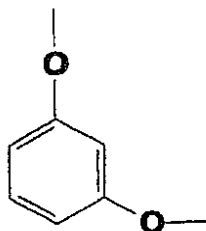
【化 10】



40

の少なくとも1つと組み合わさった、

【化 1 1】



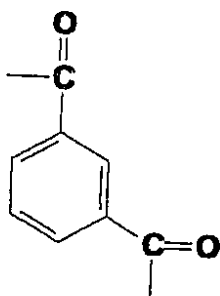
からなる、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

繰り返し単位 V が、

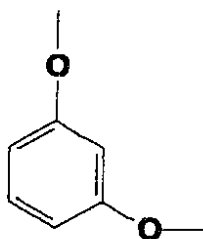
【化 1 2】



20

と組み合わさった、

【化 1 3】



30

からなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

繰り返し単位 V が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

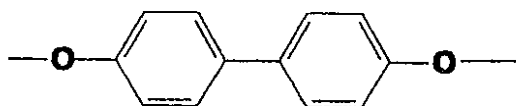
繰り返し単位 V が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

40

繰り返し単位 I V が、

【化 1 4】



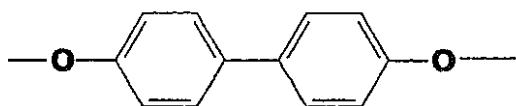
である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

繰り返し単位 I V が、

50

【化 1 5】



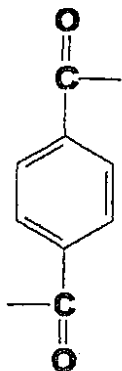
である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

繰り返し単位 I I I が、

【化 1 6】

10



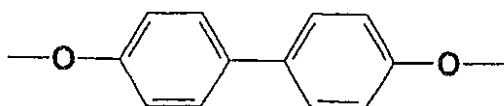
20

である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

繰り返し単位 I V が、

【化 1 7】

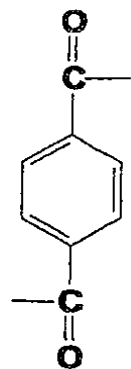


30

であり；

繰り返し単位 I I I が、

【化 1 8】



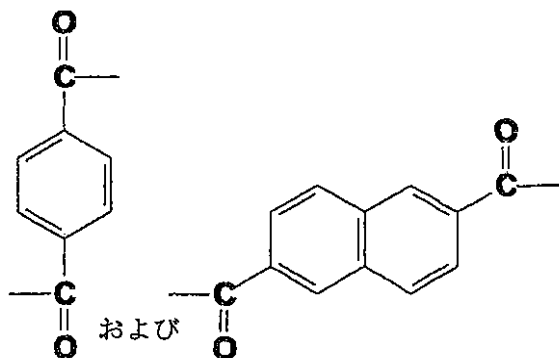
40

である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 10】

繰り返し単位 I I I が、

【化 19】



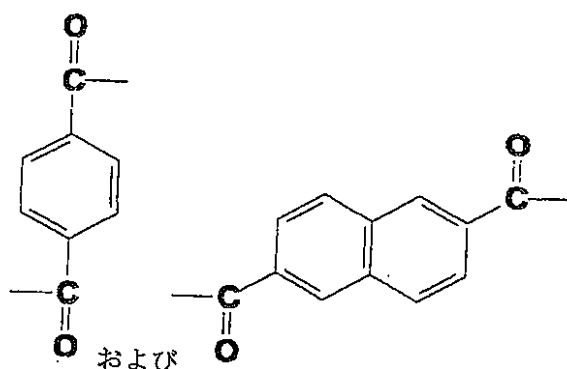
10

およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 11】

繰り返し単位 III が、

【化 20】



20

およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

繰り返し単位 I が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol %の量存在し；繰り返し単位 II が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol %の量存在し；繰り返し単位 III が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在し；繰り返し単位 IV が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在し；繰り返し単位 V が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在する、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 13】

繰り返し単位 I が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol %の量存在し；繰り返し単位 II が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol %の量存在し；繰り返し単位 III が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在し；繰り返し単位 IV が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在し；繰り返し単位 V が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在する、請求項 2 に記載の方法。

40

【請求項 14】

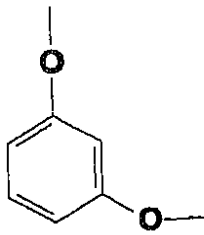
繰り返し単位 I が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol %の量存在し；繰り返し単位 II が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol %の量存在し；繰り返し単位 III が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在し；繰り返し単位 IV が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在し；繰り返し単位 V が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol %の量存在する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

V が、

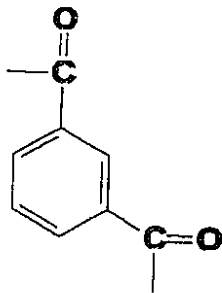
50

【化 2 1】



及び

【化 2 2】



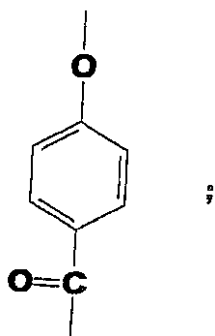
の混合物からなる、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

非晶質異方性溶融体形成ポリマーであって、繰返し単位 I、II、III、IV および V から本質的になり、

繰返し単位 I が、

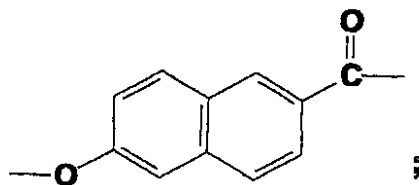
【化 2 3】



であり；

繰返し単位 II が、

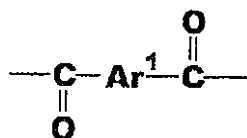
【化 2 4】



であり；

繰返し単位 III が、

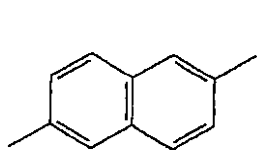
【化 2 5】



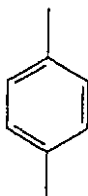
III

〔式中、Ar¹は、

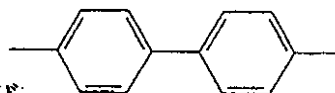
【化 2 6】



,



,および



10

およびそれらの混合物からなる群より選択される。〕

であり；

繰り返し単位 I V が、

【化 2 7】

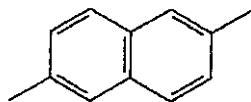


IV

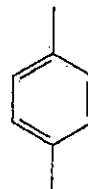
20

〔式中、Ar²は、

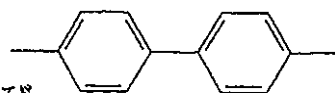
【化 2 8】



,



,および



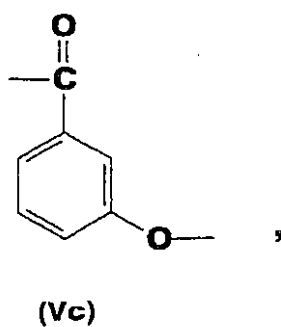
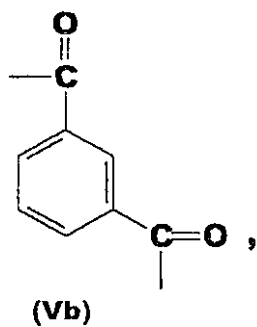
30

およびそれらの混合物からなる群より選択され、Xは、独立に、OおよびNR²（ここで、R²は、独立に、水素；および、C₁～C₆アルキルからなる群より選択される。）からなる群より選択される。〕

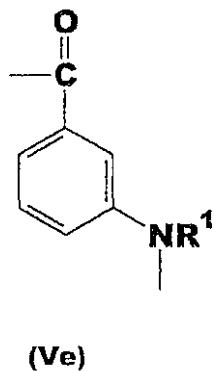
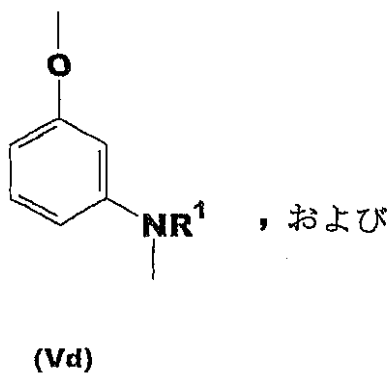
であり；

繰り返し単位 V が、

【化 2 9】



10

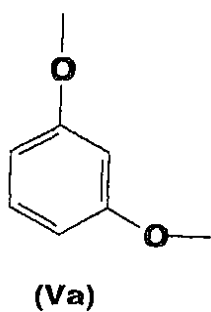


20

〔ここで R^1 は、独立に、水素；および、 $C_1 \sim C_6$ アルキルからなる群より選択される。〕

からなる群より選択される少なくとも 1 つのさらなる単位と組み合わさった、式：

【化 3 0】



30

で表されるジオキシ単位であり；

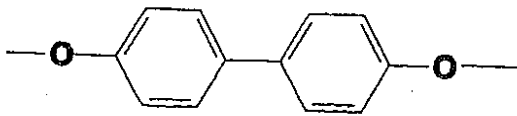
繰返し単位 I が、ポリマー中に、15 ~ 60 mol % の量存在し；繰返し単位 II が、ポリマー中に、15 ~ 60 mol % の量存在し；繰返し単位 III が、ポリマー中に、5 ~ 20 mol % の量存在し；繰返し単位 IV が、ポリマー中に、5 ~ 20 mol % の量存在し；繰返し単位 V が、ポリマー中に、7 ~ 15 mol % の量存在し；かつ、

40

(a) 繰返し単位 I および II は、合わせて、ポリマー中に、50 ~ 75 mol % の量存在し；

(b) ポリマーは、式：

【化 3 1】



で表される繰返し単位を少なくとも $5 \text{ mol } \%$ 含有するが、

ただし、単位 (V a)、(V b)、(V d) および (V e) が組み合わさってポリマーの $5 \text{ mol } \%$ 以下を構成し、そして、単位 (V c) も存在する場合には、繰返し単位 I

10

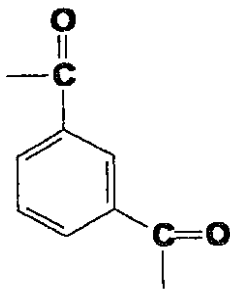
I が、ポリマー中に、少なくとも $30 \text{ mol } \%$ の量存在し、

ポリマーの重量平均分子量が、 $10,000 \sim 80,000$ である、
前記非晶質異方性溶融体形成ポリマー。

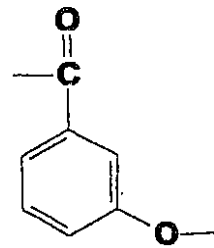
【請求項 17】

繰返し単位 V が

【化 3 2】



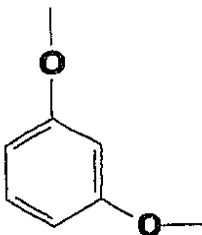
および



20

の少なくとも 1 つと組み合わさった、

【化 3 3】



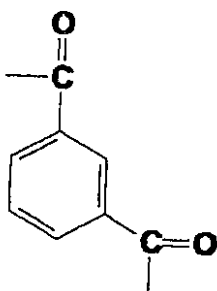
30

からなる、請求項 16 に記載のポリマー。

【請求項 18】

繰返し単位 V が、

【化 3 4】

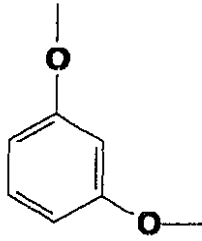


40

50

と組み合わせさせた、

【化 3 5】



10

からなる、請求項 1 6 に記載のポリマー。

【請求項 1 9】

繰り返し単位 V が、ポリマー中に、1 0 ~ 1 5 m o l % の量存在する、請求項 1 6 に記載のポリマー。

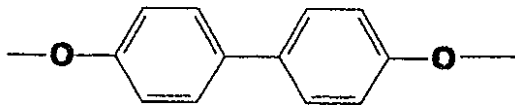
【請求項 2 0】

繰り返し単位 V が、ポリマー中に、1 0 ~ 1 5 m o l % の量存在する、請求項 1 7 に記載のポリマー。

【請求項 2 1】

繰り返し単位 I V が、

【化 3 6】



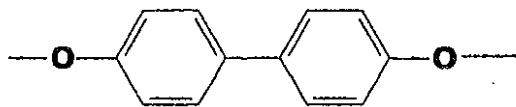
20

である、請求項 1 6 に記載のポリマー。

【請求項 2 2】

繰り返し単位 I V が、

【化 3 7】



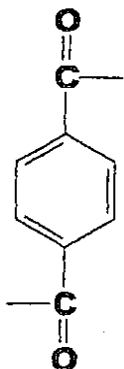
30

である、請求項 1 7 に記載のポリマー。

【請求項 2 3】

繰り返し単位 I I I が、

【化 3 8】



40

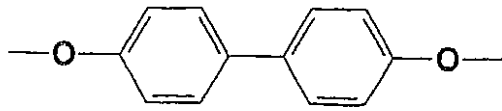
である、請求項 1 6 に記載のポリマー。

50

【請求項 2 4】

繰り返し単位 I V が、

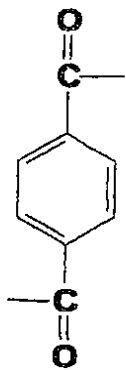
【化 3 9】



であり；

繰り返し単位 I I I が、

【化 4 0】

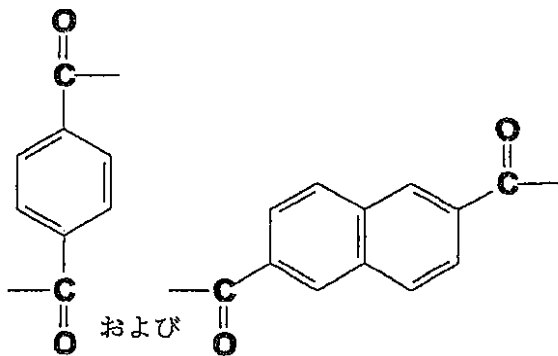


である、請求項 1 7 に記載のポリマー。

【請求項 2 5】

繰り返し単位 I I I が、

【化 4 1】



およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 7 に記載のポリマー。

【請求項 2 6】

繰り返し単位 I I I が、

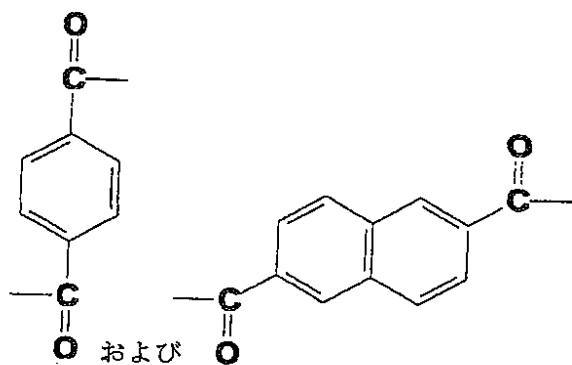
10

20

30

40

【化 4 2】



10

およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 22 に記載のポリマー。

【請求項 27】

繰返し単位 I が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol % の量存在し；繰返し単位 II が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol % の量存在し；繰返し単位 III が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol % の量存在し；繰返し単位 IV が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol % の量存在し；繰返し単位 V が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol % の量存在する、請求項 16 に記載のポリマー。

20

【請求項 28】

繰返し単位 I が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol % の量存在し；繰返し単位 II が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol % の量存在し；繰返し単位 III が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol % の量存在し；繰返し単位 IV が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol % の量存在し；繰返し単位 V が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol % の量存在する、請求項 17 に記載のポリマー。

【請求項 29】

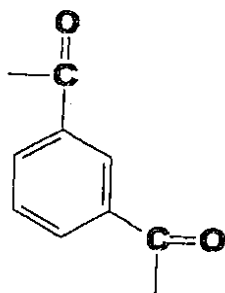
繰返し単位 I が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol % の量存在し；繰返し単位 II が、ポリマー中に、30 ~ 35 mol % の量存在し；繰返し単位 III が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol % の量存在し；繰返し単位 IV が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol % の量存在し；繰返し単位 V が、ポリマー中に、10 ~ 15 mol % の量存在する、請求項 26 に記載のポリマー。

30

【請求項 30】

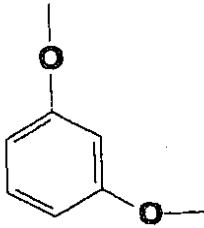
V が、

【化 4 3】



40

【化 4 4】



からなる、請求項 29 に記載のポリマー。

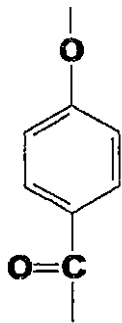
10

【請求項 31】

繰り返し単位 I、II、III、IV および V から本質的になる、非晶質異方性溶融体形成ポリマーであり、

繰り返し単位 I が、

【化 4 5】



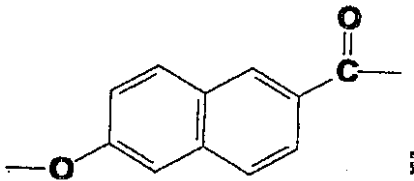
II

20

であり；

繰り返し単位 II が、

【化 4 6】



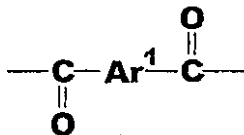
III

30

であり；

繰り返し単位 III が、

【化 4 7】

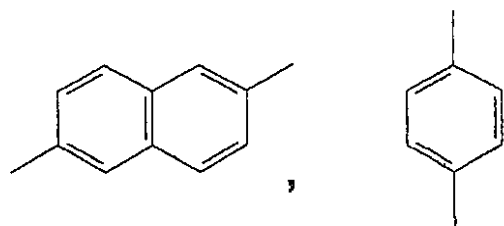


III

40

〔式中、Ar¹は、

【化 4 8】



およびそれらの混合物からなる群より選択される。]

であり；

繰り返し単位 I V が、

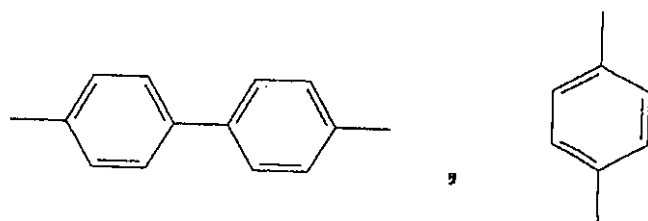
【化 4 9】



IV

〔式中、Ar²は、

【化 5 0】



およびそれらの混合物からなる群より選択される。]

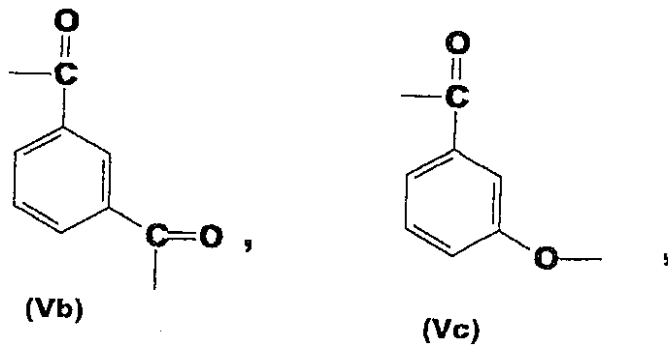
であり；

繰り返し単位 V が、

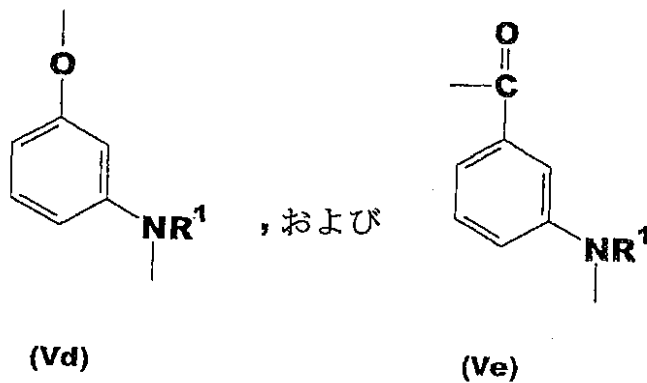
10

20

【化 5 1】



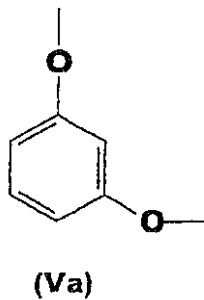
10



20

〔ここで、 R^1 は、独立に、水素； $C_1 \sim C_6$ アルキルからなる群より選択される。〕
 からなる群より選択される少なくとも1つのさらなる単位と組み合わさった、

【化 5 2】



30

からなり；

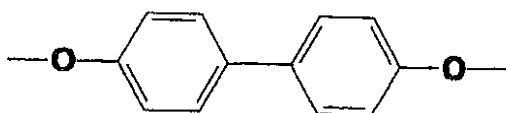
前記ポリマーが、20 ~ 40 mol %の繰り返し単位 I ；20 ~ 40 mol %の繰り返し単位 II ；10 ~ 15 mol %の繰り返し単位 III ；10 ~ 15 mol %の繰り返し単位 IV ；および、10 ~ 15 mol %の繰り返し単位 V からなり；かつ、

(a) 繰り返し単位 I および II は、合わせて、ポリマー中に、60 ~ 70 mol %の量存在し；

40

(b) ポリマーが、式：

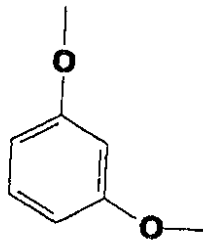
【化 5 3】



で表される繰り返し単位を少なくとも5 mol %含有し；そして

(c) ポリマーが、式：

【化 5 4】



(Va)

10

で表される繰り返し単位を少なくとも 5 mol % 含有し、
ポリマーの重量平均分子量が、10,000 ~ 80,000 である、
前記非晶質異方性溶融体形成ポリマー。

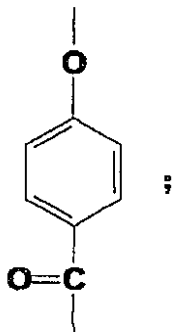
【請求項 3 2】

繰り返し単位 I、II、III、IV および V から本質的になる、非晶質異方性溶融体
形成ポリマーであり、

繰り返し単位 I が、

【化 5 5】

20

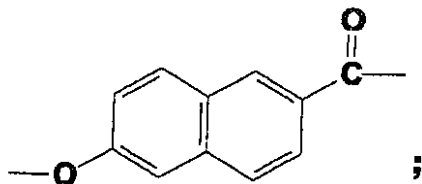


30

であり；

繰り返し単位 II が、

【化 5 6】

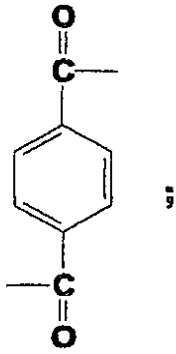


40

であり；

繰り返し単位 III が、

【化 5 7】

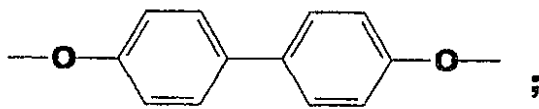


10

であり；

繰り返し単位 I V が、

【化 5 8】

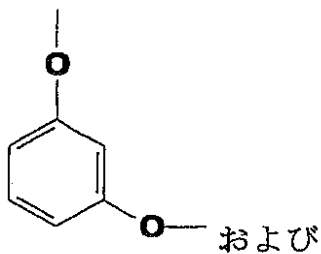


20

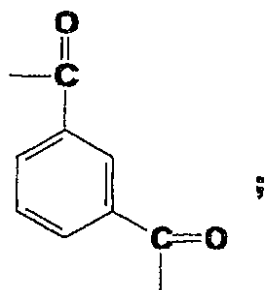
であり；

繰り返し単位 V が、

【化 5 9】



30



40

の混合物からなり；

前記ポリマーが、30～35 mol %の繰り返し単位 I；30～35 mol %の繰り返し単位 II；10～15 mol %の繰り返し単位 III；10～15 mol %の繰り返し単位 IV；および、10～15 mol %の繰り返し単位 Vを含有し、
ポリマーの重量平均分子量が、10,000～80,000である、
前記非晶質異方性溶融体形成ポリマー。

【請求項 3 3】

請求項 17 のポリマーから製造される造形物品。

【請求項 3 4】

請求項 31 のポリマーから製造される造形物品。

50

【請求項 3 5】

請求項 3 2 のポリマーから製造される造形物品。

【請求項 3 6】

請求項 3 3 に記載の造形物品であって、多層構造体であり、当該非晶質異方性溶融体形成ポリマーがバリヤー層として存在する、前記造形物品。

【請求項 3 7】

請求項 3 4 に記載の造形物品であって、多層構造体であり、当該非晶質異方性溶融体形成ポリマーがバリヤー層として存在する、前記造形物品。

【請求項 3 8】

請求項 3 5 に記載の造形物品であって、多層構造体であり、当該非晶質異方性溶融体形成ポリマーがバリヤー層として存在する、前記造形物品。

10

【請求項 3 9】

請求項 1 7 のポリマーより形成されるフィルム。

【請求項 4 0】

請求項 3 1 のポリマーより形成されるフィルム。

【請求項 4 1】

請求項 3 2 のポリマーより形成されるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

20

本発明は、フィルム、繊維およびブロー成形された成形品を含む種々の造形物品の製造に使用するのに適した高度に伸縮自在な (stretchable) 非晶質異方性溶融体形成ポリマーを製造するための方法に関する。本発明は、また、本方法より製造されるポリマー；および、このようなポリマーから製造される造形物品に関する。

【0002】

【従来の技術】

異方性溶融体形成ポリマーは、液晶ポリマーまたは“LCPS”としても公知であり、当分野周知である。異方性溶融体形成ポリマーは、溶融相で分子鎖の並列配置を示し、また、“サーモトロピックな”液晶ポリマーとも称される。これら物質の多くは、性質において、全体として芳香族性である。

30

【0003】

サーモトロピックなポリマーとしては、p - ヒドロキシ安息香酸、少なくとも 1 つの芳香族ジオールおよび少なくとも 1 つの芳香族ジカルボン酸から誘導される繰り返し単位を有する芳香族コポリエステル；および、p - ヒドロキシ安息香酸、少なくとも 1 つの芳香族ジオール、少なくとも 1 つの芳香族二酸およびアミノフェノールから誘導される繰り返し単位を有する全体として芳香族のコポリエステルアミドが挙げられる。結晶質構造を崩壊させる繰り返し単位を包含することはなく、このようなポリマーは、非常に高い融点、例えば、360 以上を有する傾向があり、それらを溶融加工することが難しい。非並列または“ねじれの多い (kinky)”結合を生ずる繰り返し単位を包含させることが、融点を低下させるための一般的な手段である。これらのねじれの多い結合としては、“メタ (meta)”または 1, 3 - 芳香族環構造体が挙げられる。

40

【0004】

メタ結合が誘導される一般的な物質としては、m - ヒドロキシ安息香酸、イソフタル酸、レゾルシノールおよび m - アミノフェノールが挙げられる。米国特許 Nos. 4, 563, 508; 5, 037, 939; および、5, 066, 767 は、p - ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ヒドロキノンおよび 4, 4' - ビフェノールから誘導される繰り返し単位を含有するポリマーを開示し；米国特許 No. 4, 912, 193 は、p - ヒドロキシ安息香酸、4, 4' - ビフェノール、テレフタル酸およびイソフタル酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許 No. 4, 966, 956 は、p - ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4' - ビフェノール

50

ルおよびアミノフェノールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 5, 663, 276は、p - ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、4, 4' - ビフェノール、イソフタル酸、ヒドロキノンおよび4, 4' - ビフェニルジカルボン酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 5, 089, 594は、p - ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4' - ビフェノール；および、芳香族ジオール、例えば、ヒドロキノンから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 4, 722, 993は、m - アミノフェノール、p - ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸および/またはイソフタル酸、1種以上のヒドロキノン、4, 4' - ビフェノールまたはレゾルシノール；ならびに、所望される場合には、m - ヒドロキシ安息香酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 5, 399, 656は、p - ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、レゾルシノール；および、芳香族ジオール、例えば、4, 4' - ビフェノールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 5, 025, 082は、p - ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、4, 4' - ビフェノール、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸；および、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、レゾルシノールおよびテトラメチルビフェノールから選択される少なくとも1つの芳香族ジオールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 5, 798, 432は、p - ヒドロキシ安息香酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ヒドロキノン、p - アミノフェノールおよび4, 4' - ビフェノールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示している。

10

20

【0005】

p - ヒドロキシ安息香酸、少なくとも1つの芳香族ジカルボン酸および少なくとも1つの芳香族ジオールおよび/またはアミノフェノールから誘導される芳香族ポリマーであるにもかかわらず、メタ結合の存在は、高度に配列された結晶質構造を有する傾向があり、溶融体において延伸可能であるが、概して、溶融状態より低い温度で有意な程度に伸長する能力に欠ける。

【0006】

もう1つの類のサーモトロピックなポリマーは、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸、少なくとも1つの芳香族二酸および少なくとも1つの芳香族ジオールから誘導される繰り返し単位を有する。このようなポリマーにメタ結合を組込むことは、例えば、以下の文献に記載されており；米国特許No. 4, 522, 974は、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸、ヒドロキノンおよびイソフタル酸および/またはテレフタル酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 4, 920, 197は、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸、テレフタル酸、イソフタル酸およびレゾルシノールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 4, 937, 310は、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸、テレフタル酸、イソフタル酸およびレゾルシノールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 4, 918, 154は、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸、テレフタル酸および/またはイソフタル酸、レゾルシノールおよびヒドロキノンから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許No. 4, 983, 713は、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸、テレフタル酸、4, 4' - ビフェノールおよびイソフタル酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示している。これら特許の実施例に記載されたポリマーは、整列された結晶質構造を有する傾向があり、高度に伸縮自在な物質であるとは考えられない。

30

40

【0007】

さらに最近の特許は、非晶質物質を含む液晶ポリマーを開示している。米国特許No. 5, 525, 700の実施例5は、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸、ヒドロキノン、テレフタル酸、4, 4' - ビフェノールおよび2, 6 - ナフタレンジカルボン酸から誘導される繰り返し単位を有する非晶質ポリマーと思われるものに係る

50

。同繰り返し単位から誘導される結晶質ポリマーもまた開示されている。事実、この特許によって例示されている数多くのポリマーのうち、実施例 5 以外は、全て、結晶質物質である。実施例 5 は、高度に伸縮自在なポリマーであるとは考えられない。

【0008】

米国特許 No. 5,656,714 は、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸、テレフタル酸、4,4' - ビフェノールおよびレゾルシノールから誘導される繰り返し単位を有する、非晶質で、かつ、“半結晶質”ポリマーとでも称されるものを開示している。実施例 I および IX の非晶質ポリマー製の繊維は、それらのスパン長さとして、それぞれ、73 倍および 30 倍に延伸されることが報告されている。実施例 I および IX とは別に、例として挙げられたポリマーの伸縮性に関するさらなるデータは提供されていない。米国特許 No. 5,656,714 によって例証されたポリマーは、それらの結晶質度合いが変化し；これらポリマーの全てではないが、若干は、高度に伸縮自在である。

10

【0009】

より低温で伸縮自在な LCPs は、多様な範囲の最終使用用途を有する。T_g より高い温度であるが、LCP が熔融状態である温度以下で高度に伸縮自在な T_g 150 °C 以下（すなわち、示差走査熱量計または“DSC”によって測定したガラス転移温度の開始）を有する非晶質 LCPs は、低温で伸長され、延伸されるかまたは加工される物品の製造において特に興味深い。慣用的なフィルム形成ポリマー、例えば、ポリオレフィン類もしくはポリアルキレンテレフタレート、例えば、PBT または PET の加工温度より低い温度で伸縮自在な液晶ポリマーは、多層物品、例えば、フィルム、ラミネート、ブロー成形容器等の製造に使用するのに特に望ましい。これらの多層用途において、液晶ポリマーのバリアー、機械的および/または光学的性質は、慣用的な熱可塑性樹脂からは典型的には達成されない利点を提供する。1999 年 7 月 14 日に公開された EP 0 928 683 A2 は、米国特許 No. 5,656,714 において開示されたタイプの全体として芳香族性の液晶ポリマーから形成されるラミネートを含む多様な多層ラミネートを開示している。

20

【0010】

高度に伸縮自在な非晶質 LCPs を製造するための方法およびかくして製造される LCPs が所望されている。

30

【0011】

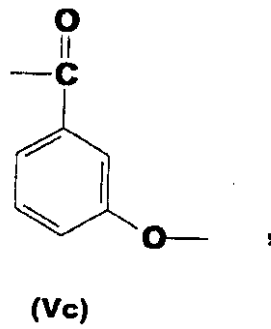
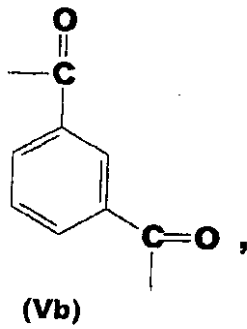
【課題を解決するための手段】

さて、高度に伸縮自在な非晶質異方性ポリマーを製造するためには、狭く定義された量の特異な繰り返し単位を有するポリマーを生じさせることが必要であることが見出された。

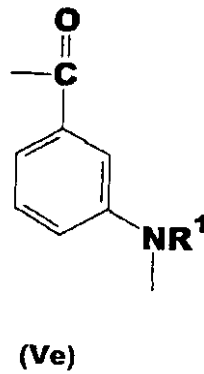
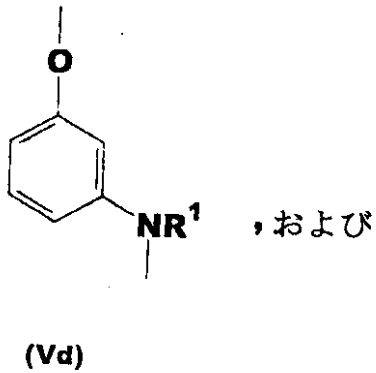
1 つの実施態様において、本発明は、高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーを形成するための方法であって、

【0012】

【化 59】



10



20

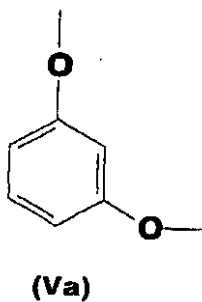
【 0 0 1 3 】

〔 式中、 R^1 は、独立に、水素；および、 $C_1 - C_6$ アルキルからなる群より選択される。
〕

からなる群より選択される少なくとも1つのさらなる単位と組み合わせさせた、

【 0 0 1 4 】

【 化 6 0 】



30

【 0 0 1 5 】

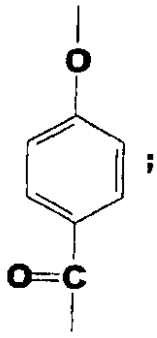
から本質的になる繰返し単位 V を、繰返し単位 I , I I , I I I および I V を含むポリマーに配合することを含み、

繰返し単位 I が、

40

【 0 0 1 6 】

【 化 6 1 】



10

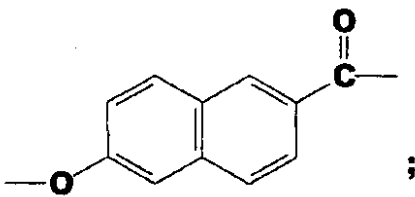
【 0 0 1 7 】

であり；

繰り返し単位 I I が、

【 0 0 1 8 】

【 化 6 2 】



II

20

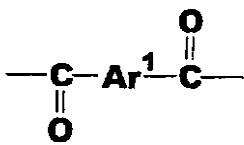
【 0 0 1 9 】

であり；

繰り返し単位 I I I が、

【 0 0 2 0 】

【 化 6 3 】



III

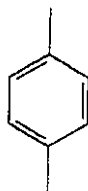
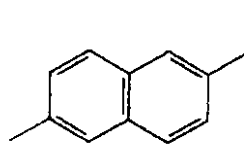
30

【 0 0 2 1 】

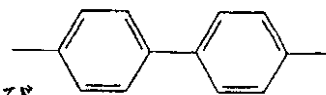
〔 式中、A r¹は、

【 0 0 2 2 】

【 化 6 4 】



、および



40

【 0 0 2 3 】

およびそれらの混合物からなる群より選択される。〕

であり；

繰り返し単位 I V が、

【 0 0 2 4 】

【 化 6 5 】



IV

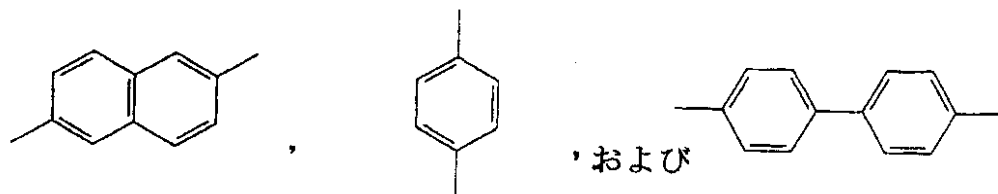
50

【 0 0 2 5 】

〔式中、 Ar^2 は、

【 0 0 2 6 】

【化 6 6】



10

【 0 0 2 7 】

およびそれらの混合物からなる群より選択され、 X は、独立に、 O および NR^2 〔ここで、 R^2 は、独立に、水素；および、 $C_1 - C_6$ アルキルからなる群より選択される。〕からなる群より選択される。〕

であり；

本質的に、約 15 - 約 60 mol % の繰り返し単位 I ； 約 15 - 約 60 mol % の繰り返し単位 II ； 約 5 - 約 20 mol % の繰り返し単位 III ； 約 5 - 約 20 mol % の繰り返し単位 IV ； および、約 7 - 約 15 mol % の繰り返し単位 V からなり；かつ、

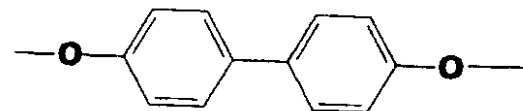
(a) 繰り返し単位 I および II は、合わせて、ポリマー中に、約 50 - 約 75 mol % の量存在し；

20

(b) ポリマーは、式：

【 0 0 2 8 】

【化 6 7】



【 0 0 2 9 】

で表される繰り返し単位少なくとも約 5 mol % を含有するが、

ただし、単位 (Vc) も存在し、そして単位 (Va) , (Vb) , (Vd) および (Ve) が、組み合わせあって、ポリマーの約 5 % 以下を構成する場合 (および時) に、繰り返し単位 II が、ポリマー中に、少なくとも約 30 mol % の量存在するポリマーを生ずる方法に係る。

30

【 0 0 3 0 】

さらなる実施態様において、本発明は、直上のパラグラフに記載した方法に従い製造される異方性溶融体形成ポリマー；および、このようなポリマーから形成される伸長された物品に係る。

【 0 0 3 1 】

本発明の方法は、高度に伸縮自在な非晶質ポリマーを生成する。ポリマーは、それらが十分に定義された融点または T_m (すなわち、示差走査熱量計によって測定したネマチック吸熱ピークのための固体) を欠く点で非晶質であると考えられる。古典的な融点が存在しないにもかかわらず、本ポリマーは、それらの溶融加工性を定義するネマチック流体転移温度に対する固体を有する。本発明に従い製造されるポリマーは、約 270 以下の T_g 値を有する。好ましくは、ポリマーは、約 130 以下の T_g 値を有し、最も好ましくは、約 120 以下の T_g 値を有する。ポリオレフィン類との同時押出用途のためには、220 以下の温度で溶融加工可能なポリマーが特に重要である。

40

【 0 0 3 2 】

上記したように、液晶ポリマーの熱的性質は、組成によって変わる。ほとんど全ての液晶ポリマーは、溶融体で伸縮自在であるが、それらが溶融するよりも低い温度で伸縮自在な

50

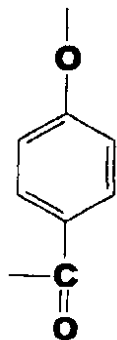
ものは比較的少ない。ポリマーが伸長または延伸される度合いは、伸長が生ずる温度；および、伸長される物質の形状および寸法に依存する。本発明の L C P s は、以下の実施例に記載する方法に従い試験されるテープに紡糸される時に、破断点での破断歪のパーセンテージ（本明細書において、ポリマーの伸縮性の度合いとも称する。）少なくとも約 10 % を示す。

【 0 0 3 3 】

本発明によって形成される異方性溶融相形成ポリマーは、本質的に、少なくとも 6 種の異なる繰り返し単位からなる。本ポリマーの単位 I は、パラ - オキシベンゾイル単位と称され、構造式：

【 0 0 3 4 】

【 化 6 8 】



【 0 0 3 5 】

を有する。

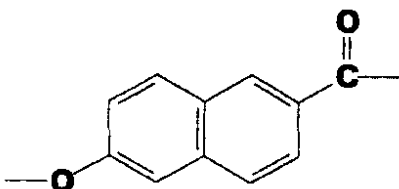
構造式に特に例示しないが、単位 I の芳香族環に存在する水素原子の少なくとも幾つかは、置換されていてもよい。繰り返し単位 I が誘導される典型的な前駆体のうちには、4 - ヒドロキシ安息香酸；3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸；3 - メチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸；3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシ安息香酸；3 - フェニル - 4 - ヒドロキシ安息香酸；3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸；3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸；3, 5 - ジメトキシ - 4 - ヒドロキシ安息香酸等が含まれる。好ましい実施態様において、繰り返し単位 I 上には環置換が存在しない。繰り返し単位 I は、本発明のポリマー中に、約 15 - 約 60 mol % の量存在し；好ましくは、約 20 - 約 40 mol % の量存在する。

【 0 0 3 6 】

本ポリマーの繰り返し単位 II は、6 - オキシ - 2 - ナフトイル単位と称され、構造式：

【 0 0 3 7 】

【 化 6 9 】



【 0 0 3 8 】

を有する。

繰り返し単位 I の場合におけるように、繰り返し単位 II の芳香族環構造上に存在する水素原子の少なくとも幾つかは、置換されていてもよい。このような置換基の例は、1 - 4 個の炭素原子を有するアルキル基、1 - 4 個の炭素原子を有するアルコキシ基、フェニル、ハロゲン（例えば、Cl、Br および I）およびこれらの混合である。繰り返し単位 II が誘導される典型的な前駆体は、芳香族ヒドロキシ - ナフトン酸であり、これらとしては、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸；6 - ヒドロキシ - 5 - クロロ - 2 - ナフトン酸；

6 - ヒドロキシ - 5 - メチル - 2 - ナフトン酸 ; 6 - ヒドロキシ - 5 - メトキシ - 2 - ナフトン酸 ; 6 - ヒドロキシ - 5 - フェニル - 2 - ナフトン酸 ; 6 - ヒドロキシ - 7 - クロロ - 2 - ナフトン酸 ; 6 - ヒドロキシ - 5 , 7 - ジクロロ - 2 - ナフトン酸等が挙げられる。好ましい実施態様において、繰返し単位 I I 上に環置換基は存在しない。繰返し単位 I I は、繰返し単位 V がメタ - オキシベンゾイル単位の有意な量を構成する時以外には、本ポリマー中に、約 15 - 約 60 mol % の量、好ましくは、約 20 - 約 40 mol % の量存在するが、繰返し単位 V が少量存在するかまたはさらなるメタ単位が存在しない場合には、単位 I I は、約 30 - 約 60 mol % の量存在するであろう。さらに、繰返し単位 I および I I は、合わせて、本ポリマーの約 50 - 約 75 mol % 、好ましくは、約 60 - 約 70 mol % を構成する。

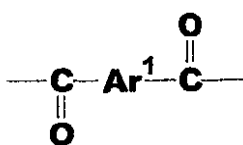
10

【 0 0 3 9 】

本ポリマーの繰返し単位 I I I は、構造式 :

【 0 0 4 0 】

【 化 7 0 】

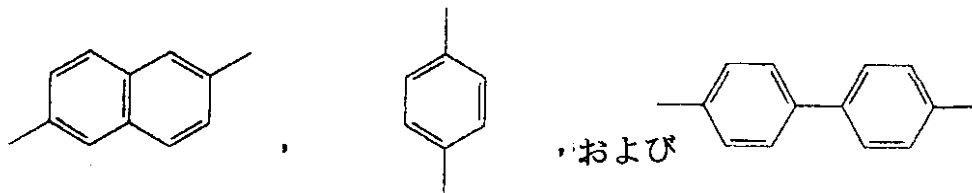


【 0 0 4 1 】

[式中、Ar¹ は、

【 0 0 4 2 】

【 化 7 1 】



20

【 0 0 4 3 】

およびこれらの混合物からなる群より選択される 2 価の基である。]

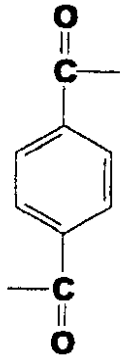
を有する。上記式には特に示していないが、繰返し単位 I I I の芳香族環構造は、繰返し単位 I について記載したのと同様に置換されていてもよい。好ましくは、繰返し単位 I I I 上に環置換は存在しない。繰返し単位 I I I が誘導されることのできる典型的な前駆体は、芳香族二酸、例えば、テレフタル酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、4 , 4 ' - ビフェニルジカルボン酸等である。好ましい実施態様において、繰返し単位 I I I 上に環置換は存在しない。繰返し単位 I I I は、本発明のポリマー中に、約 5 - 約 20 mol % の量、好ましくは、約 10 - 約 15 mol % の量存在する。興味深い 1 つの実施態様において、繰返し単位 I I I は、式 :

【 0 0 4 4 】

【 化 7 2 】

30

40



10

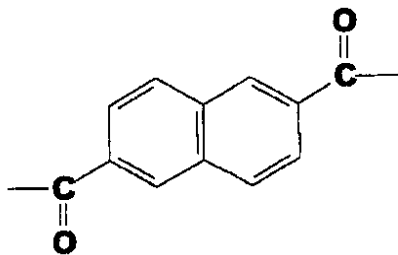
【 0 0 4 5 】

を有する単位からなる。

興味深いもう 1 つの実施態様において、繰り返し単位 I I I は、式：

【 0 0 4 6 】

【 化 7 3 】



20

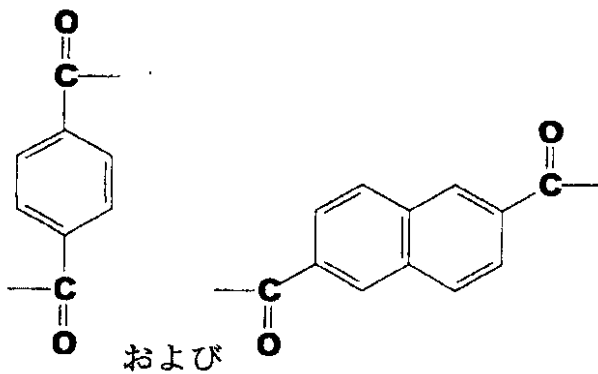
【 0 0 4 7 】

で表される単位からなる。

なお興味深いもう 1 つの実施態様において、繰り返し単位 I I I は、

【 0 0 4 8 】

【 化 7 4 】



30

【 0 0 4 9 】

およびそれらの混合物からなる群より選択される。

本ポリマーの繰り返し単位 I V は、式：

【 0 0 5 0 】

【 化 7 5 】



【 0 0 5 1 】

〔式中、 Ar^2 および X は、先に定義した。〕

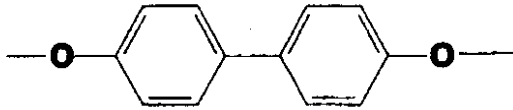
を有する。示した構造式に特に示していないが、繰り返し単位 I V の芳香族環構造は、繰り返し単位 I について記載したそれと同様に置換されていてもよい。繰り返し単位 I V が

50

誘導される典型的な前駆体は、芳香族ジオール、例えば、4,4'-ビフェノール、ヒドロキノン、2,6-ナフタレンジオール、p-アミノフェノール等である。好ましくは、繰返し単位ⅠⅤ上に環置換は存在しない。繰返し単位ⅠⅤは、本発明のポリマー中に、約5 - 約20 mol %の量、好ましくは、約10 - 約15 mol %の量存在する。本発明の実施において、本ポリマーは、式：

【0052】

【化76】



10

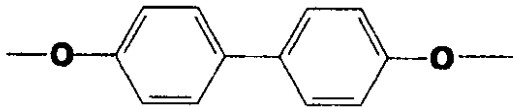
【0053】

で表される繰返し単位少なくとも約5 mol %を含有する。

特に興味深い1つの実施態様において、繰返し単位ⅠⅤは、式：

【0054】

【化77】



20

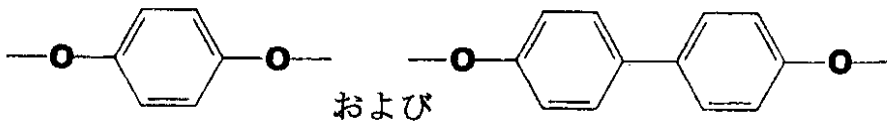
【0055】

で表される単位からなる。

興味深いもう1つの実施態様において、繰返し単位ⅠⅤは、以下の：

【0056】

【化78】



【0057】

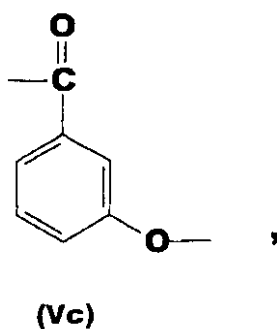
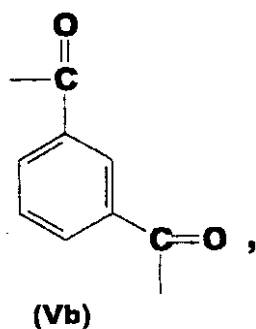
の混合物からなる。

本ポリマーの繰返し単位Ⅴは、

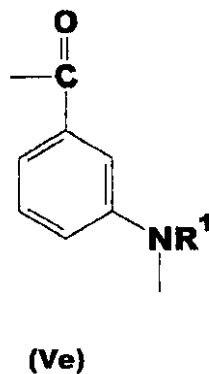
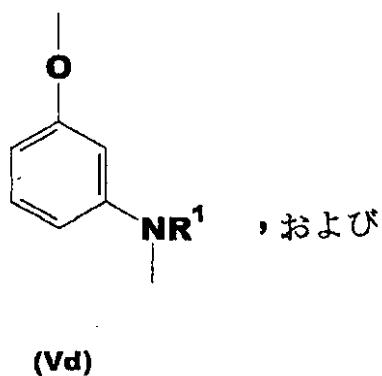
【0058】

【化79】

30



10



20

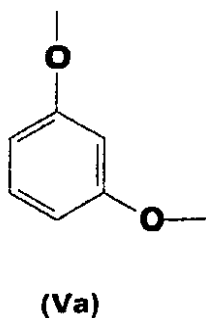
【 0 0 5 9 】

〔式中、 R^1 は、独立に、水素；および、 $C_1 - C_6$ アルキルからなる群より選択される。〕

からなる群より選択される少なくとも1つのさらなるジカルボキシル、オキシアミノ、オキシカルボニルまたはアミノカルボキシル単位と組み合わせさせた、式：

【 0 0 6 0 】

【化 8 0】



30

【 0 0 6 1 】

で表されるジオキシ単位を含む。上記した構造式に特に示していないが、繰返し単位Vの芳香族環構造は、繰返し単位Iについて記載したそれと同様に置換されていてもよい。好ましくは、繰返し単位V上に環置換は存在しない。本発明の実施において、繰返し単位Vは、本ポリマー中に、約7 - 約15 mol %の量、好ましくは、約10 - 約15 mol %の量存在する。単位Vaを構成する繰返し単位Vの量は、変化させることができる。1つの実施態様において、繰返し単位Vは、約50 mol %以下の単位Vaを含有し、他の実施態様においては、繰返し単位Vは、70 mol %までまたは以上の単位Vaを含有する。

40

【 0 0 6 2 】

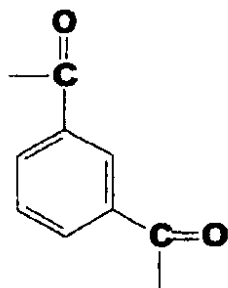
繰返し単位Vを含む単位および繰返し単位Vの相対的な量およびその他成分モノマーの選択は、熱的性質、例えば、生ずるポリマーの熔融加工性および伸縮性に影響を及ぼす因子である。繰返し単位Vが、

50

イソフタロイル単位：

【 0 0 6 3 】

【 化 8 1 】



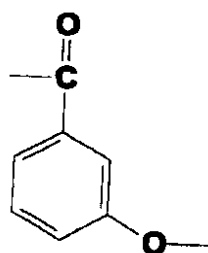
10

【 0 0 6 4 】

および / または、メタ - オキシベンゾイル単位：

【 0 0 6 5 】

【 化 8 2 】



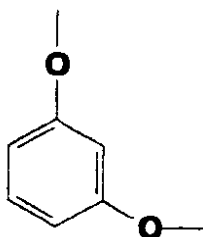
20

【 0 0 6 6 】

と組み合わせた、メタ - ジオキシベンゼン単位：

【 0 0 6 7 】

【 化 8 3 】



30

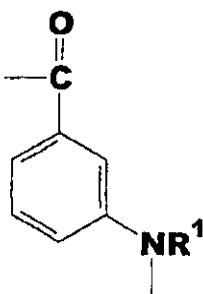
【 0 0 6 8 】

である時、生ずるポリマーは、120 より低い T_g 値を有する傾向がある。繰り返し単位Ⅴが、

メタ - オキシベンゾイル単位：

【 0 0 6 9 】

【 化 8 4 】



40

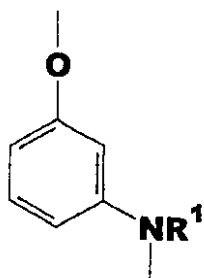
【 0 0 7 0 】

50

および / または オキシアミノベンゼン単位 :

【 0 0 7 1 】

【 化 8 5 】



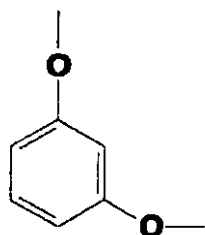
10

【 0 0 7 2 】

と組み合わせさせた、メタ - ジオキシベンゼン単位 :

【 0 0 7 3 】

【 化 8 6 】



20

【 0 0 7 4 】

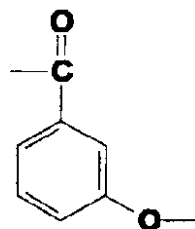
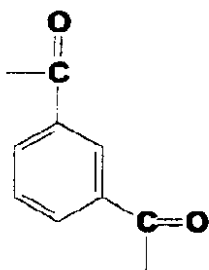
である時、生ずるポリマーは、同様のポリマーよりも高い T_g 値を有することができ、繰返し単位Vは、イソフタロイル単位および / またはメタ - オキシベンゾイル単位と組み合わせさせたメタ - ジオキシベンゼン単位からなる。エステルアミド結合を有するポリマーのネマチック転移温度に対する固体も、また、増大し、その加工温度も上昇する。

【 0 0 7 5 】

より低い T_g 値が所望される時、繰返し単位Vは、好ましくは、

【 0 0 7 6 】

【 化 8 7 】



および

【 0 0 7 7 】

およびそれらの混合物からなる群より選択される単位と組み合わせさせたメタ - ジオキシベンゼン単位からなる。メタ - オキシベンゾイル繰返し単位は、メタ - ジオキシベンゼンまたは繰返し単位Vを含むその他の単位ほど伸縮性に強い影響を及ぼすことはできない。繰返し単位Vが有意な量のメタ - オキシベンゾイル単位を構成し、繰返し単位(V a), (V b), (V d) および (V e) が組み合わせさせてポリマーの約 5 mol % 以下を占める時、ポリマーが高度に伸縮自在であるためには、最小約 30 mol % の繰返し単位IIが必要とされる。

40

【 0 0 7 8 】

エステルまたはエステルアミド結合を生ずるその他の単位も少量存在することができるが、ただし、このような単位は、本発明によって所望される性質に影響を及ぼさない程度と

50

する。当業者であれば、本ポリマー中に存在するジオキシ単位およびオキシ - アミノ単位の合計量がジカルボキシ単位の合計量に実質的に等しいであろうことが明らかであろう。概して、種々の繰り返し単位は、ランダム配置で生ずるポリマー中に存在するであろう。好ましくは、ポリマーは、全体として、芳香族物質である。

【0079】

本発明の方法によって形成されるポリマーは、一般に、約10,000 - 約80,000の重量平均分子量を示す。好ましい分子量は、一部、意図する最終使用用途に依存するであろう。例えば、繊維およびフィルム用途において、約20,000 - 約40,000の重量平均分子量が一般的に重要である。ポリマーは、典型的には、等体積のペンタフルオロフェノールおよびヘキサフルオロイソプロパノールの混合物中、0.1重量%のポリマー溶液として25℃で測定した固有粘度(I.V.)少なくとも約1.0 dl/gを示し、固有粘度約3.0 dl/g - 約7.0 dl/gを有するポリマーが特に興味深い。

10

【0080】

本ポリマーの特徴は、異方性溶融相の形成である。かくして、溶融体において、ポリマー鎖が剪断方向に延伸される傾向が存在する。このようなサーモトロピックな性質は、造形物品を形成するために容易に溶融加工できる温度で明らかである。溶融体における異方性は、慣用的な偏光マイクロコピー技術によって確認することができる。

【0081】

本発明のポリマーは、典型的には、ヒドロキシカルボン酸、ジオール、および、存在する時には、ヒドロシリアミン、ならびに、アミノ - カルボン酸反応体のアセテート形を介して進行する重合反応によって製造される。かくして、プレアセチル化ヒドロキシル基およびアミノ基を有する反応体を出発物質として使用し、反応混合物を重縮合温度まで加熱し、所望されるポリマー粘度に到達するまで反応を維持することが可能である。これとは別に、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオール、および、存在する時には、ヒドロシリアミン、ならびに、アミノカルボン酸を無水酢酸と反応させて*in situ*でアセチル化し、酢酸副生物を除去し、エステル化させた反応体を芳香族二酸と合わせて、重縮合温度まで加熱し、所望されるポリマー粘度に到達するまで反応を維持することが可能である。芳香族二酸反応体は、アセチル化反応の間、存在させてもよいが、しかし、必ずしも、その必要はない。アセチル化および重縮合反応を単一の反応器内で行う場合には、単一工程で反応体物質を反応器内に装填するのが一般的である。

20

30

【0082】

別個のアセチル化反応器および重合反応器を使用する場合には、二酸成分をアセチル化反応器ではなく、重合反応器に導入することが望ましい。アセチル化反応および重縮合反応は、典型的には、適当な触媒の存在で行われる。このような触媒は、当分野で周知であり、カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩、例えば、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム等が挙げられる。このような触媒は、典型的には、繰り返し単位前駆体の合計重量に基づき、約50 - 約500 ppm量使用される。

【0083】

アセチル化は、概して、約90℃の温度で開始される。アセチル化の初期段階において、気相温度を酢酸副生物および無水酢酸が蒸留され始める温度より低い温度に維持するために、望ましくは、還流を使用する。アセチル化の初期段階の間の温度は、典型的には、90 - 150℃の範囲であり、好ましくは、約100 - 約130℃の範囲である。アセチル化反応を完了するために、ついで、反応混合物は、最終溶融温度約150 - 約220℃、好ましくは、約150 - 約200℃に加熱されるが、180 - 200℃の温度が特に重要である。この点で、還流を使用する場合、気相温度は、酢酸の沸点を上回るが、残留無水酢酸を残留させるのに十分低く維持される。

40

【0084】

反応の完了を実質的に確実にするためには、アセチル化を実施するのに過剰量の無水酢酸を使用することが望ましい。使用される過剰の無水物の量は、還流のあるなしを含め、使用される個々のアセチル化条件に依存して変わる。存在する反応体ヒドロキシル基の合計

50

モルに基づく無水酢酸の約 1 - 約 10 mol % の過剰使用が一般的である。

【0085】

アセチル化の完了および化学量論量の均衡を維持するためには、無水物の損失を最小とすべきである。酢酸は、約 118 の温度で気化する。より高い温度、すなわち、約 140 で、無水酢酸もまた気化し始める。反応器に気相還流を制御する手段を設けることが望ましい。約 120 - 約 130 の気相還流温度を維持することが特に望ましい。

【0086】

アセチル化された出発物質の重縮合は、概して、約 210 - 約 260 の範囲内の温度で生じ始める。酢酸もまた重合反応の副生物であるので、重縮合反応を実施する時に、気相還流を制御することが望ましい。気相還流制御がない場合には、無水酢酸、アセトキシ安息香酸およびその他の揮発性物質が、重合温度が上昇するにつれて気化する。合成される個々のポリマーに応じ、重合反応の間、約 120 - 約 130 の気相還流温度を維持することが好ましい。

【0087】

最終重合温度に近づいたら、酢酸および無水酢酸の沸点より高い沸点を有する反応の揮発性副生物を除去する必要がある。したがって、約 250 - 約 300 の反応器温度で、使用される場合には、気相還流は、概して、より高い気相温度を可能とするように調整されるか、または、中断される。重合は、概して、所望されるポリマー粘度に到達するまで、進行させられる。熔融体において分子量を構築するために、重合反応は、概して、減圧下で行われ、その目的は、重縮合の最終段階の間に形成される揮発物の除去を促進することである。

【0088】

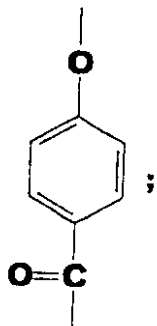
重合に続き、熔融されたポリマーは、典型的には、所望される配置を有するダイに固定された押出オリフィスを介して、反応器から取り出し、冷却し、収集する。一般に、熔融体は、穿孔されたダイを介して取り出され、ストランドを形成し、このストランドは、水浴中で巻き取り、ペレット化し、乾燥される。

【0089】

特に興味深い実施態様において、本発明は、高度に伸縮自在な非晶質異方性熔融体形成ポリマーであって、繰返し単位 I, II, III, IV および V から本質的になり、繰返し単位 I が、

【0090】

【化 88】



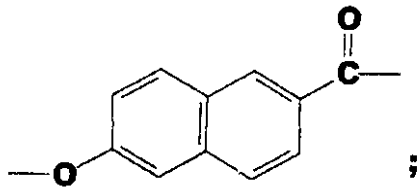
【0091】

であり；

繰返し単位 II が、

【0092】

【化 89】



II

【 0 0 9 3 】

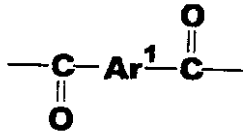
であり；

繰り返し単位 I I I が、

【 0 0 9 4 】

【 化 9 0 】

10



III

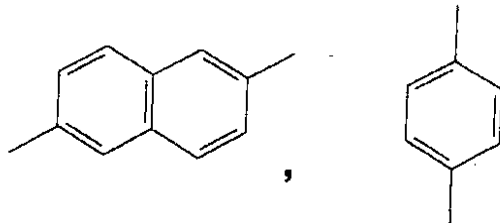
【 0 0 9 5 】

〔 式中、A r ¹ は、

【 0 0 9 6 】

【 化 9 1 】

20



【 0 0 9 7 】

およびそれらの混合物からなる群より選択される。〕

であり；

繰り返し単位 I V が、

【 0 0 9 8 】

【 化 9 2 】

30



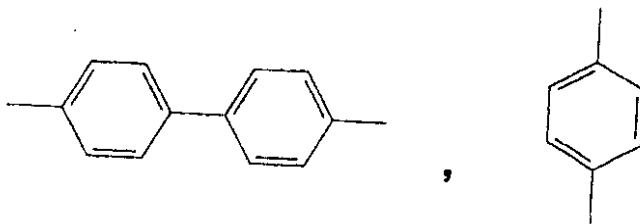
【 0 0 9 9 】

〔 式中、A r ² は、

【 0 1 0 0 】

【 化 9 3 】

40



【 0 1 0 1 】

およびそれらの混合物からなる群より選択される。〕

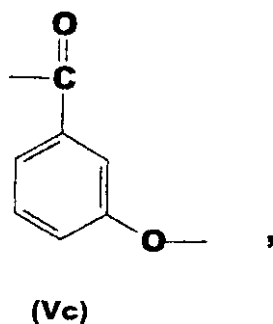
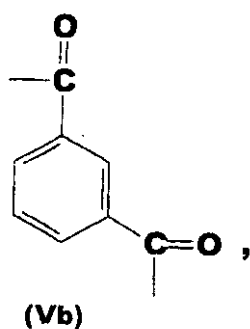
であり；

繰り返し単位 V が、以下の：

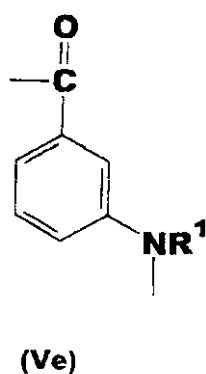
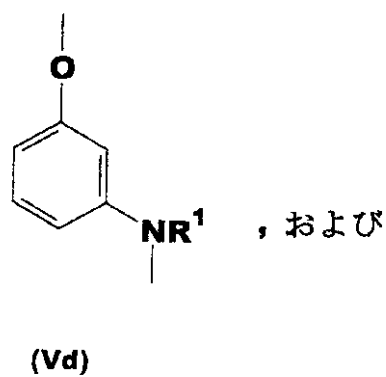
50

【 0 1 0 2 】

【 化 9 4 】



10



20

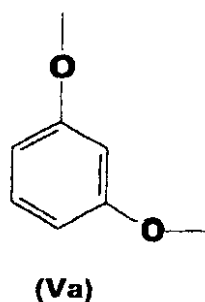
【 0 1 0 3 】

〔ここで、R¹は、独立に、水素；およびC₁ - C₆アルキルからなる群より選択される。〕

の少なくとも1つと組み合わせさせた、

【 0 1 0 4 】

【 化 9 5 】



30

【 0 1 0 5 】

からなり；

40

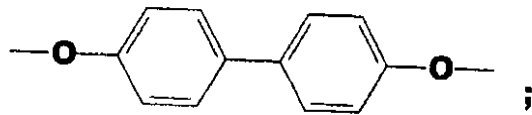
前記ポリマーが、約20 - 約40 mol %の繰り返し単位 I；約20 - 約40 mol %の繰り返し単位 II；約10 - 約15 mol %の繰り返し単位 III；約10 - 約15 mol %の繰り返し単位 IV；および、約10 - 約15 mol %の繰り返し単位 Vを含有し；かつ、

(a) 繰り返し単位 IおよびIIは、合わせて、ポリマー中に、約60 - 約70 mol %の量存在し；

(b) ポリマーが、式：

【 0 1 0 6 】

【 化 9 6 】



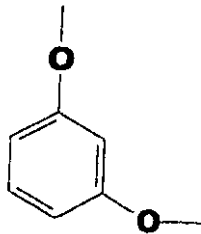
【 0 1 0 7 】

で表される繰り返し単位少なくとも約 5 m o l % を含有し；

(c) ポリマーが、式：

【 0 1 0 8 】

【 化 9 7 】



(Va)

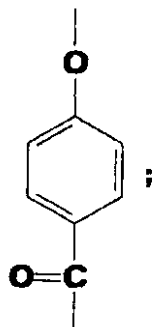
【 0 1 0 9 】

で表される繰り返し単位少なくとも約 5 m o l % を含有するポリマーに係る。

もう 1 つの重要な実施態様において、本発明は、高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーであって、繰り返し単位 I , I I , I I I , I V および V から本質的になり、繰り返し単位 I が、

【 0 1 1 0 】

【 化 9 8 】



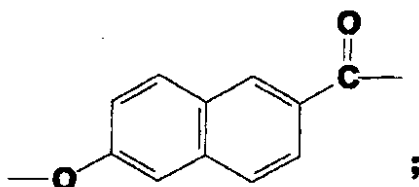
【 0 1 1 1 】

であり；

繰り返し単位 I I が、

【 0 1 1 2 】

【 化 9 9 】



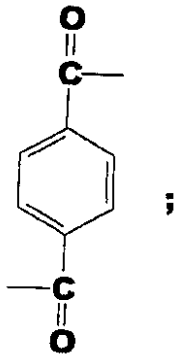
【 0 1 1 3 】

であり；

繰り返し単位 I I I が、

【 0 1 1 4 】

【 化 1 0 0 】



10

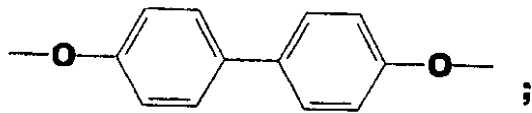
【 0 1 1 5 】

であり；

繰返し単位 I V が、

【 0 1 1 6 】

【 化 1 0 1 】



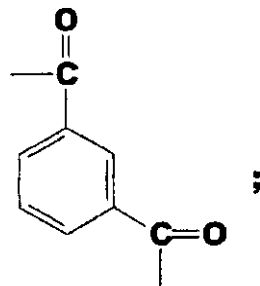
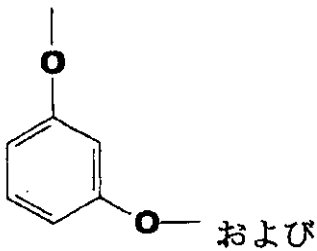
【 0 1 1 7 】

であり；

繰返し単位 V が、

【 0 1 1 8 】

【 化 1 0 2 】



30

【 0 1 1 9 】

の混合物からなり；

前記ポリマーが、約 3 0 - 約 3 5 m o l % の繰返し単位 I ；約 3 0 - 約 3 5 m o l % の繰返し単位 I I ；約 1 0 - 約 1 5 m o l % の繰返し単位 I I I ；約 1 0 - 約 1 5 m o l % の繰返し単位 I V ；および、約 1 0 - 約 1 5 m o l % の繰返し単位 V を含有するポリマーに係る。

【 0 1 2 0 】

40

本発明の方法によって製造されるポリマーは、押出および同時押出用途、例えば、繊維、フィルム、シート、ブロー成形物品等の製造に特に十分に適し、それらは、また、射出成形部品の製造においても使用することができる。所望される場合には、本ポリマーを含有する組成物は、1 種以上のさらなる任意の成分、例えば、着色剤、滑剤、加工助剤、安定剤、充填材、強化材等を含有してもよい。充填材および強化材は、典型的には、繊維およびフィルム用途に使用される組成物中には存在しない。

【 0 1 2 1 】

比較的低温におけるそれらの伸長される能力により、本ポリマーは、多層ラミネート、特に、ブローフィルムおよび容器の製造におけるバリアー層として使用するのに特に十分に適し、より良好な強度のために多層フィルムに使用される慣用的な熱可塑性樹脂を延伸す

50

るためのファブリケーターを可能とし、本 L C P s から製造されるより薄いバリアー層より良好な酸素および水分バリアー抵抗性を達成する。興味深いブローフィルムおよび容器としては、1つ以上の中間層、例えば、接着剤層が所望によりバリアーとポリオレフィン層との間に介在するポリオレフィン/バリアー層/ポリオレフィン構造体を有する多層ラミネートが挙げられる。

【0122】

このような多層ラミネートに一般に使用されるポリオレフィン、ポリオレフィンホモポリマーおよびコポリマー、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート等である。選択されるポリオレフィンは、重要とされる最終使用用途に応じて変化する。また、接着剤層もまたポリオレフィンを L C P に接着させるために使用することもできる。いずれの適した接着物質も接着剤層として使用することができ、例えば、エチレン-無水マレイン酸コポリマー、エチレン-メチルアクリレートコポリマー、無水マレイン酸をグラフトさせたエチレン-メチルアクリレートコポリマー、エチレン-メチルアクリレート-マレイン酸ターポリマー、エチレン-グリシジルメタクリレートコポリマー、エチレン-メチルアクリレート-グリシジルメタクリレートターポリマー、エチレン-メチルメタクリレート-アクリル酸ターポリマー、エチレン-ビニルアセテートコポリマー、アルコキシシラン改質エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー；および、無水マレイン酸をグラフトさせたポリプロピレンとダイマーベースのポリアミド (a dimer based polyamide) とのブレンドが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0123】

1 以上の中間体層を所望によりバリアー層とポリエステル層との間に介在させたポリアルキレンテレフタレート/バリアー層/ポリアルキレンテレフタレート構造を有するもののようなポリエステル製の多層ラミネートもまた重要である。このようなラミネートの製造における特に重要なポリアルキレンテレフタレートとしては、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートが挙げられる。また、ポリエステルの L C P に接着させるために、接着剤層を使用することもできる。いずれの適した接着剤物質も接着剤層として使用することができ、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルエラストマーおよびポリエーテルエラストマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0124】

本ポリマーにより層として使用することのできるもう1つの熱可塑性樹脂は、ナイロンのようなポリアミドである。

多層ラミネートにおいて、バリアー層の厚さは、典型的には、1 - 25 ミクロンの範囲であるが、個々の最終使用用途に依存するであろう。

【0125】

これらラミネートの大きな利点は、慣用的な熱可塑性樹脂を伸長するのに典型的に使用される温度 (例えば、120 - 160) でそれらを伸長することができることである。ラミネートの伸長は、慣用的な熱可塑性樹脂ポリマーを延伸させ、ラミネートの強さを改良する。慣用的な L C P s は、それらの熔融状態より下ではそれらが伸長されないで、典型的には、延伸した多層ラミネートにおいて使用されない。

【0126】

伸縮自在な液晶ポリマーが特に適した1つの用途は、慣用的な繊維形成装置を使用する、繊維、例えば、モノフィラメント、マルチフィラメントおよび2成分繊維の製造である。

【0127】

特に、伸縮自在な液晶ポリマーは、2成分繊維における少なくとも1つの成分として使用することができる。2成分繊維は、周知であり、異なる相対粘度を有するポリマーからそれぞれ形成される少なくとも2つの異なる断面領域を有する繊維として定義することができる。異なる領域は、少なくとも2つの異なるポリマーによって形成されるか、または、異なる相対粘度を有する同一ポリマー類によって形成される。2成分繊維としては、芯 -

鞘繊維構造；並列繊維構造（side by side fiber structures）；チップト繊維構造（tipped fiber structures）；マイクロ - デニール構造；および、混合繊維構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。2成分繊維構造体のこれらのタイプは、米国特許 No. 6, 074, 590 に記載されており、この特許は、参考とすることによって、本明細書に組込む。

【0128】

本出願で開示する伸縮自在な液晶ポリマーは、押出後の延伸プロセスに使用される温度でそれらを伸長させることができるので、2成分繊維の成分の1つとして使用するのに十分適している。慣用的な熱可塑性樹脂を使用する2成分繊維は、ポリマーを延伸するために、押出後の延伸プロセスで伸長され、繊維の強さが改良される。慣用的な液晶ポリマーは、慣用的な熱可塑性樹脂を伸長するために使用される温度でそれらを伸長することができないので、ポスト延伸プロセスで2成分繊維の成分の1つとして使用することができない。

10

【0129】

繊維形成ポリマーのいずれの適したタイプも2成分繊維の他方の成分の1つとして使用することができる。使用することのできる適したポリマーの類としては、ポリアミド類、ポリエステル類、アクリル類およびポリオレフィン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、ナイロン、低および高密度ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンテレフタレートは2成分繊維の他の成分の1つとして使用することができる。

【0130】

2成分繊維は、慣用的な繊維形成プロセスおよび装置、例えば、米国特許 Nos. 6, 074, 590；5, 948, 528；5, 618, 479；5, 162, 074；5, 125, 818；5, 344, 297 および 5, 445, 884 に記載されているものを使用して紡糸され、これら特許は、参考とすることによって、本明細書に組込む。基本的には、2成分繊維の紡糸は、異なる成分が合わさって所望される予め決められた配置を生ずる単一フィラメントを形成するための2つ以上の成分の同時押出を含む。

20

【0131】

先に記載したように、伸縮自在な液晶ポリマーは、2成分繊維のいずれかの成分として使用することができる。例えば、芯 - 鞘繊維において、伸縮自在な液晶ポリマーは、芯成分または鞘成分のいずれかとしても使用することができる。1つのこのような例は、芯として伸縮自在な液晶ポリマーを、鞘としてポリエチレンテレフタレートを有するであろう。伸縮自在な液晶ポリマー芯成分は、室温における高モジュラスおよび靱性に影響を及ぼす。もう1つの例は、鞘として伸縮自在な液晶ポリマーを、芯としてポリエチレンテレフタレートを有し、伸縮自在な液晶ポリマーの優れたバリアー特性により、過酷な環境に対する抵抗性能が改良される。

30

【0132】

【実施例】

以下の実施例は、本発明をさらに例示するために記載する。しかし、これら実施例は、本発明を何ら制限する意図はない。

【0133】

実施例 1 - 2 および比較実施例 C₁ - C₂

ステンレススチール製の“C” - 形状の攪拌器、ガス導入チューブ、熱電対、蒸留トラップ；および、冷却器および受器を取りつけたビグルーカラムを備えた3径シリンダー形状のフラスコに、

248.4 g の p - ヒドロキシ安息香酸；

338.4 g の 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトン酸；

149.4 g のテレフタル酸；

167.4 g の 4, 4' - ビフェノール；

49.8 g のイソフタル酸；

33.0 g のレゾルシノール；

40

50

632.9 g の無水酢酸；
0.12 g の酢酸カリウム（60 ppm）；
を加えた。

【0134】

フラスコは、排気により酸素をパージし、乾燥窒素でフラッシュし、電氣的に加熱される流動床砂浴に浸漬した。フラスコの内容物をほぼ150℃まで加熱し、その間、75 rpmで攪拌して、ヒドロキシル基をアセチル化した。温度を150℃ - 220℃に70分間かけて上昇させ、副生物の酢酸を蒸留した。重合は、220℃で開始し、バッチ温度を130分間かけて340℃まで上昇させた。この間、発生する酢酸を蒸留によって除去した。340℃に30分間保持した後、減圧とし、圧力を徐々に20分間かけてほぼ5 mmHgまで低下させた。攪拌器速度を維持するために必要とされるトルクが所望される溶融体粘度を示すのに必要とされる標的値に到達するまで減圧を維持した。標的トルクにおいて、減圧を中断し、フラスコを乾燥窒素で大気圧まで持って行った。

10

【0135】

本方法は、等体積のペンタフルオロフェノールおよびヘキサフルオロイソプロパノールの混合物中0.1重量%のポリマー溶液として25℃で測定し、固有粘度〔I.V.〕3.8 dl/gを有するポリマーを生成した。溶融粘度（M.V.）は、1 mm径および20 mm長さのオリフィスを使用する、キャピラリーレオメーター中、270℃、剪断速度1000 sec⁻¹で測定してほぼ1500ポアズであった。DSC（20℃/分の加熱速度）は、ポリマーがT_g109℃を有することを示した。

20

【0136】

さらなるポリマーを製造し、同様の方法に従い試験した。表1は、使用した反応体モノマーのモル%と合わせて、種々の実施例および比較実施例を列挙する。

略号は、以下の通りである：

“p-HBA”は、p-ヒドロキシ安息香酸を意味し；

“HNA”は、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸を意味し；

“TA”は、テレフタル酸を意味し；

“BP”は、4,4'-ビフェノールを意味し；

“IA”は、イソフタル酸を意味し；

“m-AP”は、m-アミノフェノール（m-アセトアミドフェノールとして）を意味し；および、

30

“R”は、レゾルシノールを意味する。

【0137】

全ての重合は、存在するヒドロキシル基を完全にアセチル化するために十分な無水酢酸を使用し、60 ppmの酢酸カリウムの存在で行った。

偏光によるホットステージマイクロスコピー（hot stage microscopy）により、全てのポリマーが光学的に異方性であることが確認された。ポリマーは、反応体モノマーのモル充填に対応する繰り返し単位のモル量を含むし、（上記したようにして測定した）ポリマーについてのI.V.、M.V.およびT_gデータは、表2に報告する。C₁以外は、ポリマーは、非晶質であった。

40

【0138】

【表1】

表1

実施例	反応体モノマー（mol%）						
	p-HBA	HNA	TA	BP	R	IA	m-AP
1	30	30	15	15	5	5	--
2	30	30	20	10	5	--	5
C ₁	30	30	15	20	5	--	--
C ₂	30	30	15	20	--	5	--

50

【0139】

ポリマーは、MicromeltTM装置を使用し、テープに熔融紡糸した。装置には、0.127mm×6.35mmのダイが備わっていた。熔融温度は、試料の熔融特性に応じ、約250-300 の間で変化させた。処理速度は、0.45cc/分であり；巻取りローラー速度は、2rpmであり；バック圧力は、約140kg/cm²-約290kg/cm²の範囲であり；ポリマーのT_g（またはT_m）に依存した。生ずるテープは、ほぼ厚さ0.05mmおよび幅約6mmを有した。

【0140】

5つの試験片、各12.7cm長さを各テープから切り取った。試験片の厚さは、ほぼ0.0025mmであり、幅は、ほぼ0.25mmであると測定された。各試験片を予熱したInstronオープン内に置き、6分間で到達温度とし、ついで、（加熱チャンバを備えた）Instronタイプのユニバーサル試験機で試験し、試験温度150 に設定した。ゲージ長さを25mmに設定し、クロスヘッド速度を50.8mm/分に設定した。破断点で、%破断歪を計算した。試験した5つの試験片についてのデータの平均として表2に%破断歪を報告する。標準偏差もまた示す。

【0141】

【表2】

表2-試験データ

実施例	I.V.(dl/g)	M.V. (ポアズ)	破断歪, % 平均/標準 偏差	試験温度 (℃)	T _g (℃)
1	3.8	1507	240/60	150	109
2	3.1	2351	200/70	150	121
C ₁	9.5	2592	2.3/0.2	150	T _m 250℃
C ₂	6.7	1899	20/10	150	115

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
D 0 1 F 6/84 (2006.01)		D 0 1 F 6/84 3 0 2 Z
D 0 1 F 8/14 (2006.01)		D 0 1 F 6/84 3 0 3 B
		D 0 1 F 6/84 3 1 1
		D 0 1 F 8/14 Z

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 エイチ・クレイ・リンスティッド, ザ・サード

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 0 9, クリントン, メッシング・ロード 1 9

(72)発明者 ドミニク・エル・カンジャノ

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 5 3, ネシャニク, リバー・ロード 9 3 3

(72)発明者 ロナルド・エヌ・デマルティノ

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 4 7 0, ウェイン, マンデヴィル・ドライブ 1 1

(72)発明者 ジェイムズ・イー・クダー

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 0 2 3, ファンウッド, ウィロービー・ロード 9 1

(72)発明者 ヴィンセント・ジェイ・プロヴィノ

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 0 1 3, クリフトン, ペノブスコット・ストリート 3 4

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 国際公開第 9 7 / 0 3 6 9 6 9 (WO, A 1)

特開平 1 1 - 2 6 8 1 9 1 (JP, A)

特表 2 0 0 0 - 5 0 7 6 2 4 (JP, A)

特開平 0 8 - 1 4 3 6 5 4 (JP, A)

特開平 0 6 - 3 4 1 0 1 4 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00-63/91