

(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
2014 年 10 月 9 日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/163095 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/685 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059677
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 1 日(01.04.2014)
- (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 2013-079994 2013 年 4 月 5 日(05.04.2013) JP
- (71) 出願人: 味の素株式会社(AJINOMOTO CO., INC.)
[JP/JP]; 〒1048315 東京都中央区京橋一丁目 1 5
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 正瑞 文(SHOZUI, Fumi); 〒2108681 神奈
川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会
社内 Kanagawa (JP). 中谷 遼太郎(NAKAYA,
Ryotaro); 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町
1 - 1 味の素株式会社内 Kanagawa (JP). 稲山
隆(INEYAMA, Takashi); 〒2108681 神奈川県川崎市
川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社内
Kanagawa (JP). 横山 敬一(YOKOYAMA, Keiichi);
〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1
味の素株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外(SAKAI, Hiroaki et al.); 〒
1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所
Tokyo (JP).

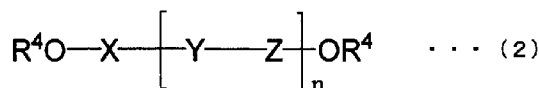
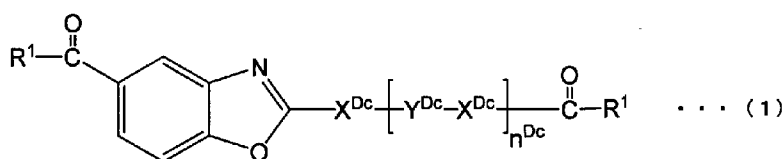
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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, 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))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

(54) Title: POLYESTER COMPOUND

(54) 発明の名称: ポリエステル化合物



(57) Abstract: Provided is a polyester compound exhibiting high heat-resistance. The polyester compound is obtained by reacting a compound represented by formula (1) and a compound represented by formula (2). (In formula (1): R^1 represents a hydroxy group, a halogen atom, an alkoxy group, a cycloalkyloxy group, an aryloxy group, a group represented by the formula -OM, or a group represented by the formula -O-Si(R^2)₃, where M is a metal atom, and R^2 is an alkyl group; X^{Dc} represents a divalent aromatic group which may have a substituent; Y^{Dc} represents a group represented by the formula -O-, a group represented by the formula -N=N-, a carbonyl group, a single bond, or an ethenylene group which may have a substituent; and n^{Dc} represents an integer of 0-2. The two R^1 's may be the same or different. If there is a plurality of X^{Dc} 's, these may be the same or different, and if there is a plurality of Y^{Dc} 's, these may be the same or different.) (In formula (2): R^4 represents a hydrogen atom, an acyl group, or a group represented by the formula -Si(R^5)₃, where R^5 is an alkyl group; X represents a divalent aromatic group which may have a substituent; Y represents a methylene group which may have a substituent, a group represented by the formula -S(=O)₂-, or a single bond; Z represents a divalent aromatic group which may have a substituent and n represents 0 or 1. The two R^4 's may be the same or different.)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/163095 A1



耐熱性の高いポリエステル化合物を提供する。下記式（１）で表される化合物：（式（１）中、 R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリーールオキシ基、式： $-OM$ で表される基、又は式： $-O-Si(R^2)_3$ で表される基を表し、ここで、 M は金属原子であり、 R^2 はアルキル基であり、 X^{Dc} は、置換基を有していてもよい２価の芳香族基を表し、 Y^{Dc} は、式： $-O-$ で表される基、式： $-N=N-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、 n^{Dc} は、 $0 \sim 2$ の整数を表す。２個ある R^1 は、同一でも相異なってもよい。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよく、 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。）と、下記式（２）で表される化合物：（式（２）中、 R^4 は、水素原子、アシル基、又は式： $-Si(R^5)_3$ で表される基を表し、ここで、 R^5 はアルキル基であり、 X は、置換基を有していてもよい２価の芳香族基を表し、 Y は、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-S(=O)_2-$ で表される基、又は単結合を表し、 Z は、置換基を有していてもよい２価の芳香族基を表し、 n は、 0 又は 1 を表す。２個ある R^4 は、同一でも相異なってもよい。）とを反応させることにより得られるポリエステル化合物。

明 細 書

発明の名称： ポリエステル化合物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル化合物に関する。

背景技術

[0002] テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸と、ビスフェノール A 等の芳香族ジオールとを反応させて得られるポリエステル化合物は、耐熱性が高く、強度に優れるため、エンジニアリングプラスチックとして利用されている（例えば、特許文献 1 ～ 3）。エンジニアリングプラスチックは、自動車・航空機、電気・電子機器、機械等の分野において使用されており、その適用領域は広がりを増している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 1 － 1 4 4 3 0 4 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 0 － 1 6 3 5 4 9 号公報

特許文献3：特開平 6 － 2 5 6 4 8 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] エンジニアリングプラスチックの適用領域が拡大するに伴い、その使用環境はますます過酷となってきている。そのため、より耐熱性に優れるポリエステル化合物が求められている。

[0005] 本発明の課題は、耐熱性に優れる新規なポリエステル化合物を提供することにある。

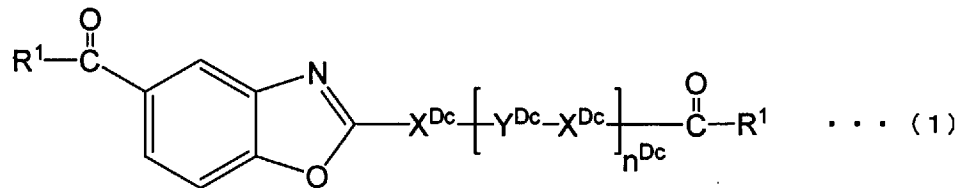
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題につき鋭意検討した結果、特定の構造を有するジカルボン酸と、特定の構造を有するジオールとを反応させて得たポリエステル化合物が高い耐熱性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は以下の内容を含む。

[1] 下記式(1)で表される化合物：

[化1]



(式(1)中、

R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、式： $-\text{OM}$ で表される基、又は式： $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ で表される基を表し、ここで、 M は金属原子であり、 R^2 はアルキル基であり、

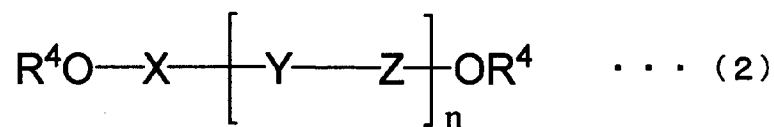
X^{Dc} は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

Y^{Dc} は、式： $-\text{O}-$ で表される基、式： $-\text{N}=\text{N}-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、

n^{Dc} は、0～2の整数を表す。2個ある R^1 は、同一でも相異なってもよい。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよく、 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

と、下記式(2)で表される化合物：

[化2]



(式(2)中、

R^4 は、水素原子、アシル基、又は式： $-\text{Si}(\text{R}^5)_3$ で表される基を表し、ここで、 R^5 はアルキル基であり、

X は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

Y は、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-\text{S}(=\text{O})_2-$ で表される基、又は単結合を表し、

Zは、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

nは、0又は1を表す。2個あるR⁴は、同一でも相異なってもよい。

)

とを反応させることにより得られるポリエステル化合物。

[2] 式(1)中、X^{Dc}が、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基、置換基を有していてもよいアントラセニレン基、置換基を有していてもよいフランジイル基、置換基を有していてもよいピリジンジイル基、置換基を有していてもよいチオフェンジイル基、又は置換基を有していてもよいキノリンジイル基である、[1]に記載のポリエステル化合物。

[3] 式(2)中、Xが、置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有していてもよいナフチレン基である、[1]又は[2]に記載のポリエステル化合物。

[4] 式(2)中、Zが、置換基を有していてもよいフェニレン基である、[1]～[3]のいずれかに記載のポリエステル化合物。

[5] 式(2)で表される化合物が、置換基を有していてもよいビスフェノール、置換基を有していてもよいジヒドロキシベンゼン、置換基を有していてもよいジヒドロキシナフタレン、及び置換基を有していてもよいビフェノールからなる群から選択される1種以上である、[1]～[4]のいずれかに記載のポリエステル化合物。

[6] 式(1)中、n^{Dc}が0であり、X^{Dc}が置換基を有していてもよいフェニレン基である、[1]～[5]のいずれかに記載のポリエステル化合物。

[7] 式(2)中、

i) nが0であり、Xが置換基を有していてもよいフェニレン基である、又は

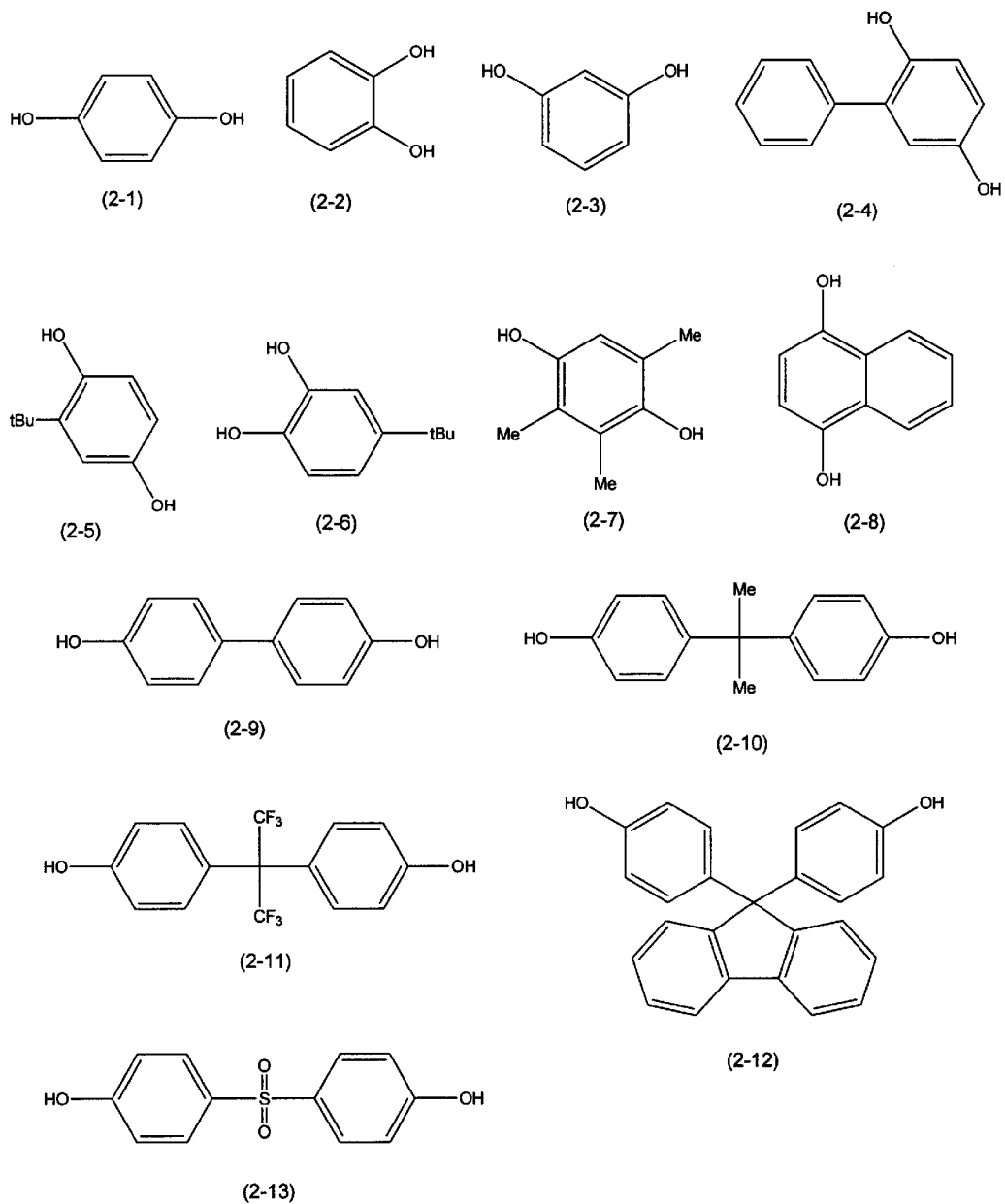
ii) nが1であり、Xが置換基を有していてもよいフェニレン基であり、Yが置換基を有していてもよいメチレン基又は単結合であり、Zが置換基を有していてもよいフェニレン基である、[1]～[6]のいずれかに記載

のポリエステル化合物。

〔８〕 置換基が、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基及びアミノ基からなる群から選択される〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のポリエステル化合物。

〔９〕 式（２）で表される化合物が、下記式（２－１）～式（２－１３）で表される化合物からなる群から選択される１種以上である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のポリエステル化合物。

〔化３〕



(式中、Meはメチル基を表し、tBuはtert-ブチル基を表す。)

[10] 式(2)で表される化合物が、式(2-1)、式(2-2)、式(2-9)、式(2-10)、式(2-11)又は式(2-12)で表される化合物である、[9]に記載のポリエステル化合物。

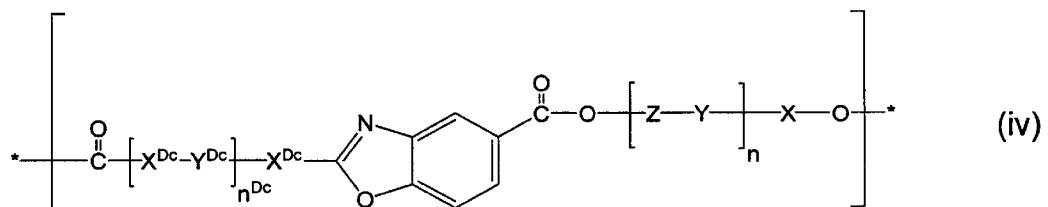
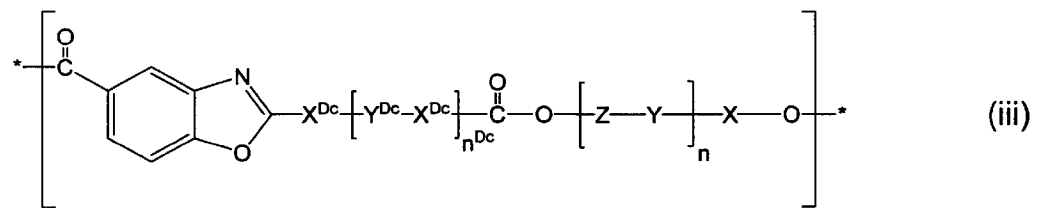
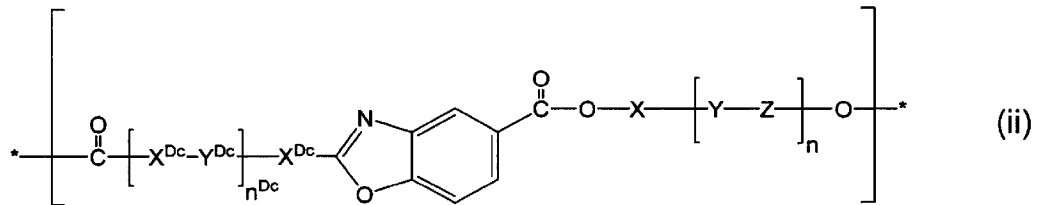
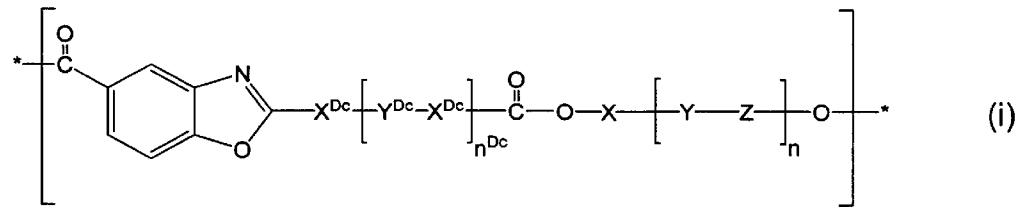
[11] 前記式(1)で表される化合物と、前記式(2)で表される化合物と、芳香族ジカルボン酸、その塩、そのエステル及びそのハロゲン化物からなる群から選択される1種以上とを反応させることにより得られる、[1]～[10]のいずれかに記載のポリエステル化合物。

[12] [式(1)で表される化合物] / [式(2)で表される化合物] のモル比が10/1～1/10の範囲にて反応させることにより得られる、[1]～[11]のいずれかに記載のポリエステル化合物。

[13] 反応温度が-10～200℃の範囲にて反応させることにより得られる、[1]～[12]のいずれかに記載のポリエステル化合物。

[14] 下記式(i)～(iv)で表される構造単位からなる群から選択される1種以上を含む、ポリエステル化合物。

[化4]



(式 (i) ~ (iv) 中、

 X^{Dc} は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、 Y^{Dc} は、式： $-\text{O}-$ で表される基、式： $-\text{N}=\text{N}-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、 n^{Dc} は、0~2の整数を表し、 X は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、 Y は、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-\text{S}(=\text{O})_2-$ で表される基、又は単結合を表し、 Z は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、 n は、0又は1を表し、*は、結合手を表す。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよく、 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい

。)

[15] 中間ガラス転移点 (T_{mg}) が 150°C 以上 300°C 以下である、

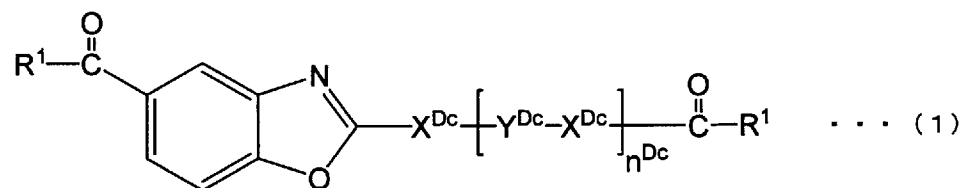
[14] に記載のポリエステル化合物。

[16] 融点 (T_m) が 300°C 以上 500°C 以下である、[14] 又は [15] に記載のポリエステル化合物。

[17] 5%質量減量温度 (T_d) が 370°C 以上 500°C 以下である、[14] ~ [16] のいずれかに記載のポリエステル化合物。

[18] 下記式 (1) で表される化合物：

[化5]



(式 (1) 中、

R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、式： $-\text{OM}$ で表される基、又は式： $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ で表される基を表し、ここで、 M は金属原子であり、 R^2 はアルキル基であり、

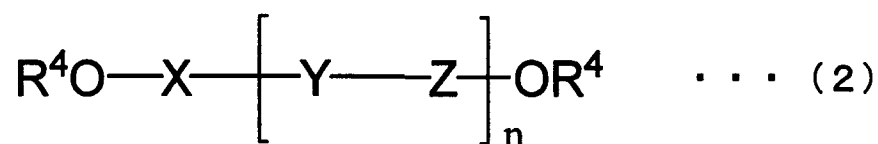
X^{Dc} は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

Y^{Dc} は、式： $-\text{O}-$ で表される基、式： $-\text{N}=\text{N}-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、

n^{Dc} は、0 ~ 2 の整数を表す。2個ある R^1 は、同一でも相異なってもよい。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよく、 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

と、下記式 (2) で表される化合物：

[化6]



(式(2)中、

R^4 は、水素原子、アシル基、又は式： $-Si(R^5)_3$ で表される基を表し、
ここで、 R^5 はアルキル基であり、

X は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

Y は、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-S(=O)_2-$ で表される基、又は単結合を表し、

Z は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

n は、0又は1を表す。2個ある R^4 は、同一でも相異なってもよい。

)

とを、[式(1)で表される化合物] / [式(2)で表される化合物] のモル比が10 / 1 ~ 1 / 10の範囲にて反応させる工程を含む、ポリエステル化合物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、耐熱性に優れる新規なポリエステル化合物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] <用語の説明>

本明細書において、「2価の芳香族基」とは、芳香族化合物の芳香環から水素原子を2個除いた基をいい、アリーレン基、ヘテロアリーレン基を含む。

[0010] 本明細書において、「 $C_p \sim C_q$ 」(p 及び q は正の整数であり、 $p < q$ を満たす。)という用語は、この用語の直後に記載された有機基の炭素原子数が $p \sim q$ であることを表す。例えば、「 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基」は、炭素原子数1 ~ 12のアルキル基を示し、「 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルエステル」は、炭素原子数1 ~ 12のアルキル基とのエステルを示す。

[0011] 本明細書において、化合物又は基の直前に付されている「置換基を有していてもよい」という用語は、該化合物又は基の水素原子が置換基で置換されていない場合、及び、該化合物又は基の水素原子の一部又は全部が置換基で

置換されている場合の双方を意味する。

[0012] 本明細書において、「置換基」という用語は、特に説明のない限り、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、1価の複素環基、アルキリデン基、アミノ基、シリル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びオキソ基を意味する。

[0013] 置換基として用いられるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0014] 置換基として用いられるアルキル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルキル基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6である。該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、及びデシル基が挙げられる。後述するように、置換基として用いられるアルキル基は、さらに置換基（「二次置換基」）を有していてもよい。斯かる二次置換基を有するアルキル基としては、例えば、ハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられ、具体的には、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、テトラフルオロエチル基、テトラクロロエチル基等が挙げられる。

[0015] 置換基として用いられるシクロアルキル基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～12、さらに好ましくは3～6である。該シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0016] 置換基として用いられるアルコキシ基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは1～20、好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6である。該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ

基、ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、及びデシルオキシ基が挙げられる。

[0017] 置換基として用いられるシクロアルキルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～12、さらに好ましくは3～6である。該シクロアルキルオキシ基としては、例えば、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、及びシクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

[0018] 置換基として用いられるアリール基は、芳香族炭化水素から芳香環上の水素原子を1個除いた基である。置換基として用いられるアリール基の炭素原子数は、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、さらに好ましくは6～14、さらにより好ましくは6～12、特に好ましくは6～10である。該アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。

[0019] 置換基として用いられるアリールオキシ基の炭素原子数は、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、さらに好ましくは6～14、さらにより好ましくは6～12、特に好ましくは6～10である。置換基として用いられるアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、及び2-ナフチルオキシ基が挙げられる。

[0020] 置換基として用いられるアリールアルキル基の炭素原子数は、好ましくは7～25、より好ましくは7～19、さらに好ましくは7～15、さらにより好ましくは7～13、特に好ましくは7～11である。該アリールアルキル基としては、例えば、フェニル-C₁～C₁₂アルキル基、ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基、及びアントラセニル-C₁～C₁₂アルキル基が挙げられる。

[0021] 置換基として用いられるアリールアルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは7～25、より好ましくは7～19、さらに好ましくは7～15、さらにより好ましくは7～13、特に好ましくは7～11である。該アリールアルコキシ基としては、例えば、フェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、及びナフチ

ル—C₁～C₁₂アルコキシ基が挙げられる。

[0022] 置換基として用いられる1価の複素環基とは、複素環式化合物から複素環上の水素原子1個を除いた基をいう。該1価の複素環基の炭素原子数は、好ましくは3～21、より好ましくは3～15、さらに好ましくは3～9である。該1価の複素環基には、1価の芳香族複素環基（ヘテロアリール基）も含まれる。該1価の複素環としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジル基、ピペリジル基、キノリル基、及びイソキノリル基が挙げられる。

[0023] 置換基として用いられるアルキリデン基とは、アルカンの同一の炭素原子から水素原子を2個除いた基をいう。該アルキリデン基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～14、さらに好ましくは1～12、さらにより好ましくは1～6、特に好ましくは1～3である。該アルキリデン基としては、例えば、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、sec-ブチリデン基、イソブチリデン基、tert-ブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基、ヘプチリデン基、オクチリデン基、ノニリデン基、及びデシリデン基が挙げられる。

[0024] 置換基として用いられるアシル基は、式： $-C(=O)-R$ で表される基（式中、Rはアルキル基又はアリール基）をいう。Rで表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。Rで表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。該アシル基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～13、さらに好ましくは2～7である。該アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、及びベンゾイル基が挙げられる。

[0025] 置換基として用いられるアシルオキシ基は、式： $-O-C(=O)-R$ で表される基（式中、Rはアルキル基又はアリール基）をいう。Rで表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。Rで表されるアリ

ール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。該アシルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～13、さらに好ましくは2～7である。該アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基が挙げられる。

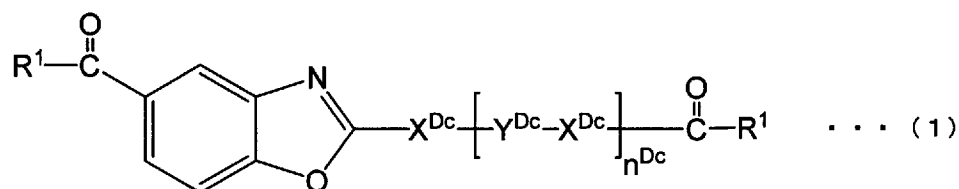
[0026] 上述の置換基は、さらに置換基（以下、「二次置換基」という場合がある。）を有していてもよい。二次置換基としては、特に記載のない限り、上述の置換基と同じものを用いてよい。

[0027] 以下、本発明を、その好適な実施形態に即して詳細に説明する。

[0028] [ポリエステル化合物]

本発明のポリエステル化合物は、下記式（1）で表される化合物：

[化7]



（式（1）中、

R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、式： $-\text{OM}$ で表される基、又は式： $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ で表される基を表し、ここでMは金属原子であり、 R^2 はアルキル基であり、

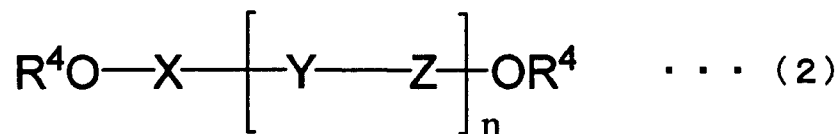
X^{Dc} は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

Y^{Dc} は、式： $-\text{O}-$ で表される基、式： $-\text{N}=\text{N}-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、

n^{Dc} は、0～2の整数を表す。2個ある R^1 は、同一でも相異なってもよい。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよく、 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。）

と、下記式（2）で表される化合物：

[化8]



(式(2)中、

R^4 は、水素原子、アシル基、又は式： $-\text{Si}(\text{R}^5)_3$ で表される基を表し、
ここで、 R^5 はアルキル基であり、

X は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

Y は、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-\text{S}(=\text{O})_2-$ で表される基、又は単結合を表し、

Z は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

n は、0又は1を表す。2個ある R^4 は、同一でも相異なってもよい。

)

とを反応させることにより得られる。

[0029] 式(1)中、 R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、式： $-\text{OM}$ で表される基、又は式： $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ で表される基を表す。ここで、 M は金属原子であり、 R^2 はアルキル基である。2個ある R^1 は、同一でも相異なってもよい。

[0030] R^1 で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。

[0031] R^1 で表されるアルコキシ基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。アルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは1~10、より好ましくは1~6、さらに好ましくは1~4である。 R^1 で表されるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、sec-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、及びデシル基が挙げられる。

[0032] R^1 で表されるシクロアルキルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは3~10、より好ましくは3~6である。 R^1 で表されるシクロアルキルオキシ基と

しては、例えば、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、及びシクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

[0033] R^1 で表されるアリールオキシ基の炭素原子数は、好ましくは6～18、より好ましくは6～14、さらに好ましくは6～10である。該アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、及びアントラセニルオキシ基が挙げられる。

[0034] R^1 が式： $-OM$ で表される基（式中、 M は金属原子）である場合、 M で表される金属原子としては、例えば、アルカリ金属が挙げられ、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、又はセシウム原子が好ましく、カリウム原子がより好ましい。

[0035] R^1 が式： $-O-Si(R^2)_3$ で表される基（式中、 R^2 はアルキル基）である場合、 R^2 で表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。 R^2 で表されるアルキル基の炭素原子数は、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4、さらにより好ましくは1～3、特に好ましくは1又は2である。なお、式： $-O-Si(R^2)_3$ で表される基において、3個ある R^2 は、同一でも相異なってもよい。式： $-O-Si(R^2)_3$ で表される基の好適な具体例としては、トリメチルシリルオキシ基が挙げられる。

[0036] R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又はアルコキシ基であることが好ましく、ヒドロキシ基又はハロゲン原子であることがより好ましく、ヒドロキシ基であることがさらに好ましい。

[0037] 式（1）中、 X^{Dc} は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。

[0038] X^{Dc} における2価の芳香族基としては、例えば、アリーレン基及びヘテロアリーレン基が挙げられ、炭素原子数6～24のアリーレン基及び炭素原子数3～21のヘテロアリーレン基が好ましく、炭素原子数6～18のアリーレン基及び炭素原子数3～15のヘテロアリーレン基がより好ましく、炭素原子数6～14のアリーレン基及び炭素原子数3～9のヘテロアリーレン基がさらに好ましく、炭素原子数6～10のアリーレン基及び炭素原子数3～6

のヘテロアリーレン基がさらにより好ましい。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。

[0039] X^{Dc} における2価の芳香族基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、ピレンジイル基、ピロールジイル基、フランジイル基、チオフェンジイル基、ピリジンジイル基、ピリダジンジイル基、ピリミジンジイル基、ピラジンジイル基、トリアジンジイル基、ピロリンジイル基、ピペリジンジイル基、トリアゾールジイル基、プリンジイル基、アントラキノンジイル基、カルバゾールジイル基、フルオレンジイル基、キノリンジイル基、及びイソキノリンジイル基が挙げられる。

[0040] 耐熱性に優れるポリエステル化合物を得る観点から、 X^{Dc} における2価の芳香族基としては、炭素原子数6～14のアリーレン基又は炭素原子数3～9のヘテロアリーレン基が好ましく、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フランジイル基、ピリジンジイル基、チオフェンジイル基、キノリンジイル基がより好ましく、フェニレン基、ナフチレン基がさらに好ましい。

[0041] X^{Dc} における2価の芳香族基が有していてもよい置換基は先述のとおりである。 X^{Dc} における2価の芳香族基が複数の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なってもよい。中でも、 X^{Dc} における2価の芳香族基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、及びアミノ基からなる群から選択される1以上の基が好ましい。このうち、ハロゲン原子の場合は、塩素原子、フッ素原子または臭素原子が好ましく、アルキル基の場合は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基が好ましく、アリール基の場合は、フェニル基が好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよい。従ってトリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基も当然本願の置換基に含まれる。

[0042] 好適な一実施形態において、 X^{Dc} は、置換基を有していてもよいフェニレン

基、置換基を有していてもよいナフチレン基、置換基を有していてもよいアントラセニレン基、置換基を有していてもよいフランジイル基、置換基を有していてもよいピリジンジイル基、置換基を有していてもよいチオフェンジイル基、又は置換基を有していてもよいキノリンジイル基である。

[0043] さらに好適な一実施形態において、 X^{Dc} は、置換基を有していてもよいフェニレン基、又は置換基を有していてもよいナフチレン基である。

[0044] 式(1)中、 Y^{Dc} は、式： $-O-$ で表される基、式： $-N=N-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表す。

[0045] Y^{Dc} におけるエテニレン基が有していてもよい置換基は先述のとおりである。 Y^{Dc} におけるエテニレン基が複数の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なってもよい。中でも、 Y^{Dc} におけるエテニレン基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、及びアミノ基からなる群から選択される1以上の基が好ましい。このうち、ハロゲン原子の場合は、塩素原子、フッ素原子または臭素原子が好ましく、アルキル基の場合は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基が好ましく、アリール基の場合は、フェニル基が好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよい。従ってトリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基も当然本願の置換基に含まれる。

[0046] 式(1)中、 n^{Dc} は、0～2の整数を表し、好ましくは0又は1、より好ましくは0である。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。

[0047] 式(1)中、 n^{Dc} が0であるとき、 X^{Dc} は、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基、置換基を有していてもよいアントラセニレン基、置換基を有していてもよいフランジイル基、置換基を有していてもよいピリジンジイル基、又は置換基を有していてもよいチ

オフエンジイル基であることが好ましく、置換基を有していてもよいフェニレン基、又は置換基を有していてもよいナフチレン基であることがより好ましい。

[0048] 式(1)中、 n^{Dc} が1又は2であるとき、 X^{Dc} は置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいピリジンジイル基、又は置換基を有していてもよいキノリンジイル基であり、 Y^{Dc} は式： $-O-$ で表される基、式： $-N=N-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合であることが好ましい。

[0049] 好適な一実施形態において、式(1)中、 n^{Dc} が0であり、 X^{Dc} が置換基を有していてもよいフェニレン基である。

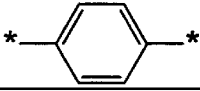
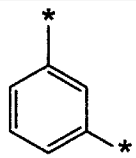
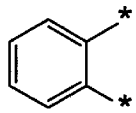
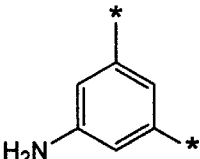
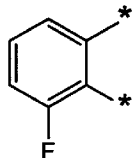
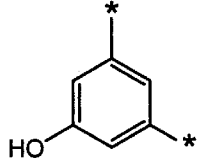
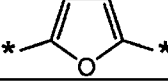
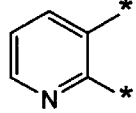
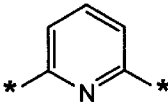
[0050] さらに好適な一実施形態において、式(1)中、 n^{Dc} が0であり、 X^{Dc} がハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、及びアミノ基からなる群から選択される1以上の置換基を有していてもよいフェニレン基である。

[0051] 式(1)中、 X^{Dc} 、 Y^{Dc} 及び n^{Dc} の好適な組合せとしては、例えば、下記表1-1乃至1-4に示す(1)～(35)の組合せが挙げられる。表中、*は結合手を示す。なお、下記(1)～(35)の組合せにおいて、 X^{Dc} として示す2価の基は特定の位置に置換基を有するが、置換基の位置は特に限定されない。置換基の位置が異なる基もまた、 X^{Dc} として好適に使用し得る。

[0052]

[表1-1]

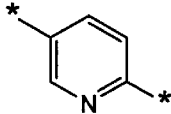
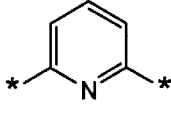
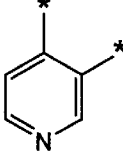
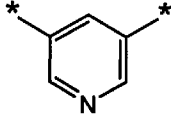
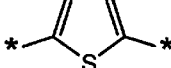
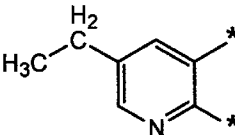
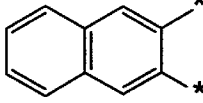
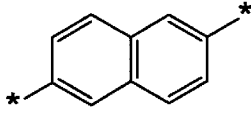
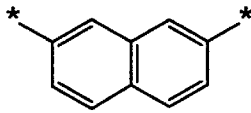
(表1-1)

	X^{Dc}	Y^{Dc}	n^{Dc}
(1)		—	0
(2)		—	0
(3)		—	0
(4)		—	0
(5)		—	0
(6)		—	0
(7)		—	0
(8)		—	0
(9)		—	0

[0053]

[表1-2]

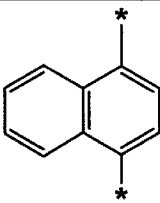
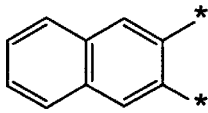
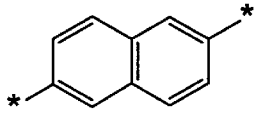
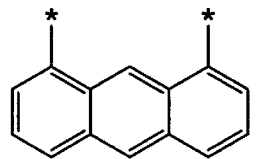
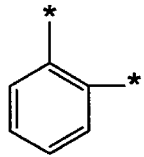
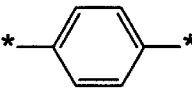
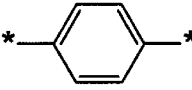
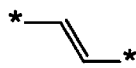
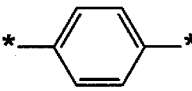
(表1-2)

	X^{Dc}	Y^{Dc}	n^{Dc}
(10)		—	0
(11)		—	0
(12)		—	0
(13)		—	0
(14)		—	0
(15)		—	0
(16)		—	0
(17)		—	0
(18)		—	0

[0054]

[表1-3]

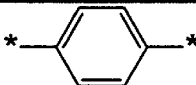
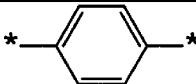
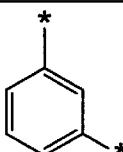
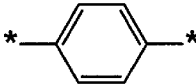
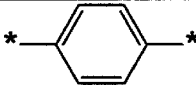
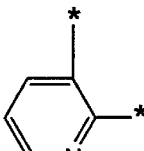
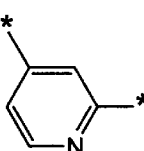
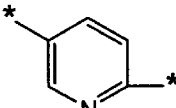
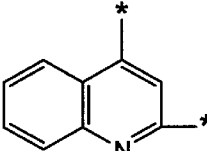
(表1-3)

	X^{Dc}	Y^{Dc}	n^{Dc}
(19)		—	0
(20)		—	0
(21)		—	0
(22)		—	0
(23)		単結合	1
(24)		単結合	1
(25)			1
(26)		$\begin{array}{c} * - C = C - * \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	1

[0055]

[表1-4]

(表1-4)

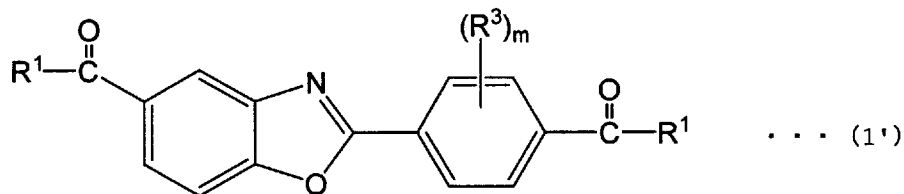
	X^{Dc}	Y^{Dc}	n^{Dc}
(27)		$*-O-*$	1
(28)		$*-N=N-*$	1
(29)		$*-N=N-*$	1
(30)		$*-N=N-*$	1
(31)		$*-\overset{O}{\underset{ }{C}}-*$	1
(32)		単結合	1
(33)		単結合	1
(34)		単結合	1
(35)		単結合	1

[0056] 中でも、 X^{Dc} 、 Y^{Dc} 及び n^{Dc} の組合せとしては、上記(1)～(6)、(16)～(21)が好ましく、上記(1)～(3)、(16)～(21)がより好ましい。

[0057] 一実施形態において、式(1)で表される化合物は、下記式(1')で表される化合物である。

[0058]

[化9]



(式(1')中、

R¹は前記と同じ意味を表し、R³は、置換基を表し、

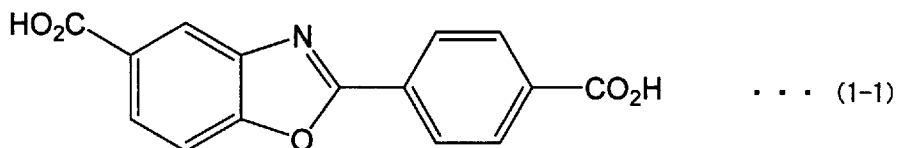
mは、0～4の整数を表す。2個あるR¹は、同一でも相異なってもよい。R³が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。

[0059] 式(1')中、R³は、置換基を表す。R³で表される置換基は先述のとおりである。中でも、R³で表される置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アミノ基が好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよい。

[0060] 式(1')中、mは、0～4の整数を表す。mは、0～2であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることがさらに好ましい。R³が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。

[0061] 好適な一実施形態において、式(1)で表される化合物は、下記式(1-1)で表される、2-(4-カルボキシフェニル)ベンゾ[d]オキサゾール-5-カルボン酸(以下、「4CBOC」と略称する場合がある。)である。

[0062] [化10]



[0063] 式(1)で表される化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0064] 式(1)で表される化合物の製造方法は特に限定されず、従来公知の任意の方法により製造してよい。例えば、4CBOCは、後述する実施例に記載

の方法で製造することができる。

[0065] 式(2)中、 R^4 は、水素原子、アシル基、又は式： $-Si(R^5)_3$ で表される基を表す。ここで、 R^5 はアルキル基である。

[0066] R^4 で表されるアシル基は、式： $-C(=O)-R$ で表される基(式中、 R はアルキル基)をいう。 R で表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。 R^4 で表されるアシル基の炭素原子数は、好ましくは2～5、より好ましくは2又は3、さらに好ましくは2である。 R^4 で表されるアシル基の好適な具体例としては、アセチル基が挙げられる。

[0067] R^4 が式： $-Si(R^5)_3$ で表される基(式中、 R^5 はアルキル基)である場合、 R^5 で表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。 R^5 で表されるアルキル基の炭素原子数は、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4、さらにより好ましくは1～3、特に好ましくは1又は2である。なお、式： $-Si(R^5)_3$ で表される基において、3個ある R^5 は、同一でも相異なってもよい。式： $-Si(R^5)_3$ で表される基の好適な具体例としては、トリメチルシリル基が挙げられる。

[0068] R^4 は、水素原子又はアシル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0069] 式(2)中、 X は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。2価の芳香族基としては、例えば、アリーレン基及びヘテロアリーレン基が挙げられ、炭素原子数6～24のアリーレン基及び炭素原子数3～21のヘテロアリーレン基が好ましく、炭素原子数6～18のアリーレン基及び炭素原子数3～15のヘテロアリーレン基がより好ましく、炭素原子数6～14のアリーレン基及び炭素原子数3～9のヘテロアリーレン基がさらに好ましく、炭素原子数6～12のアリーレン基及び炭素原子数3～9のヘテロアリーレン基がさらにより好ましく、炭素原子数6～10のアリーレン基及び炭素原子数3～6のヘテロアリーレン基が特に好ましい。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。

[0070] X における2価の芳香族基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン

基、アントラセニレン基、チオフェンジイル基、ピロールジイル基、フランジイル基、ピリジンジイル基、ピリダジンジイル基、ピリミジンジイル基、ピラジンジイル基、トリアジンジイル基、ピロリンジイル基、ピペリジンジイル基、キノリンジイル基、及びイソキノリンジイル基が挙げられる。

[0071] 耐熱性に優れるポリエステル化合物を得る観点から、Xにおける2価の芳香族基としては、炭素原子数6～12のアリーレン基が好ましく、フェニレン基、ナフチレン基が特に好ましい。したがって、好適な一実施形態において、Xは置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有していてもよいナフチレン基である。

[0072] Xにおける2価の芳香族基が有していてもよい置換基は先述のとおりである。Xにおける2価の芳香族基が複数の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なっているもよい。中でも、Xにおける2価の芳香族基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基及びアミノ基からなる群から選択される1以上の基が好ましく、ハロゲン原子、アルキル基、及びアリール基からなる群から選択される1以上の基がより好ましい。このうち、ハロゲン原子の場合は、塩素原子、フッ素原子または臭素原子が好ましく、アルキル基の場合は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基が好ましく、アリール基の場合は、フェニル基が好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよい。従ってトリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基も当然本願の置換基に含まれる。

[0073] 式(2)中、Yは、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-S(=O)_2-$ で表される基、又は単結合を表す。

[0074] メチレン基が有していてもよい置換基は先述のとおりである。メチレン基が2個の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なっているもよい。中でも、メチレン基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基及びアミノ基からなる群から選択される

1以上の基が好ましく、ハロゲン原子、アルキル基、及びアリール基からなる群から選択される1以上の基がより好ましい。このうち、ハロゲン原子の場合は、塩素原子、フッ素原子または臭素原子が好ましく、アルキル基の場合は $C_1 \sim C_3$ アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、またはプロピル基が好ましく、アリール基の場合は、フェニル基が好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよい。

[0075] メチレン基が2個の置換基を有する場合、2個の置換基は互いに結合して環を形成してもよい。斯かる場合、Yとしては、例えば、9H-フルオレン-9, 9-ジイル基、1, 1-シクロヘキサンジイル基が挙げられる。

[0076] 式(2)中、Zは、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。2価の芳香族基としては、例えば、アリーレン基及びヘテロアリーレン基が挙げられ、炭素原子数6~24のアリーレン基及び炭素原子数3~21のヘテロアリーレン基が好ましく、炭素原子数6~18のアリーレン基及び炭素原子数3~15のヘテロアリーレン基がより好ましく、炭素原子数6~14のアリーレン基及び炭素原子数3~9のヘテロアリーレン基がさらに好ましく、炭素原子数6~12のアリーレン基及び炭素原子数3~9のヘテロアリーレン基がさらにより好ましく、炭素原子数6~10のアリーレン基及び炭素原子数3~6のヘテロアリーレン基が特に好ましい。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。

[0077] Zにおける2価の芳香族基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、チオフェンジイル基、ピロールジイル基、フランジイル基、ピリジンジイル基、ピリダジンジイル基、ピリミジンジイル基、ピラジンジイル基、トリアジンジイル基、ピロリンジイル基、ピペリジンジイル基、キノリンジイル基、及びイソキノリンジイル基が挙げられる。

[0078] 耐熱性に優れるポリエステル化合物を得る観点から、Zにおける2価の芳香族基としては、炭素原子数6~12のアリーレン基が好ましく、フェニレン基、ナフチレン基がより好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

[0079] Zにおける2価の芳香族基が有していてもよい置換基は先述のとおりであ

る。Zにおける2価の芳香族基が複数の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なっていてよい。中でも、Zにおける2価の芳香族基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基及びアミノ基からなる群から選択される1以上の基が好ましく、ハロゲン原子、アルキル基、及びアリール基からなる群から選択される1以上の基がより好ましい。このうち、ハロゲン原子の場合は、塩素原子、フッ素原子または臭素原子が好ましく、アルキル基の場合は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基が好ましく、アリール基の場合は、フェニル基が好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよい。

[0080] 好適な一実施形態において、式(2)中、Zは、置換基を有していてもよいフェニレン基である。

[0081] 式(2)中、nは0又は1を表す。

[0082] 式(2)中、nが0であるとき、Xは、置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有していてもよいナフチレン基であることが好ましい。

[0083] 式(2)中、nが1であるとき、Xが置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有していてもよいナフチレン基であり、Yが置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-S(=O)_2-$ で表される基、又は単結合であり、Zが置換基を有していてもよいフェニレン基であることが好ましい。

[0084] 好適な一実施形態において、式(2)中、

i) nが0であり、Xが置換基を有していてもよいフェニレン基である、又は

ii) nが1であり、Xが置換基を有していてもよいフェニレン基であり、Yが置換基を有していてもよいメチレン基又は単結合であり、Zが置換基を有していてもよいフェニレン基である。

[0085] さらに好適な一実施形態において、式(2)中、

i) nが0であり、Xがハロゲン原子、アルキル基、及びアリール基から

なる群から選択される 1 以上の置換基を有していてもよいフェニレン基である、又は

i i) n が 1 であり、 X がハロゲン原子、アルキル基、及びアリール基からなる群から選択される 1 以上の置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 Y がハロゲン原子、アルキル基、及びアリール基からなる群から選択される 1 以上の置換基を有していてもよいメチレン基又は単結合であり、 Z がハロゲン原子、アルキル基、及びアリール基からなる群から選択される 1 以上の置換基を有していてもよいフェニレン基である。

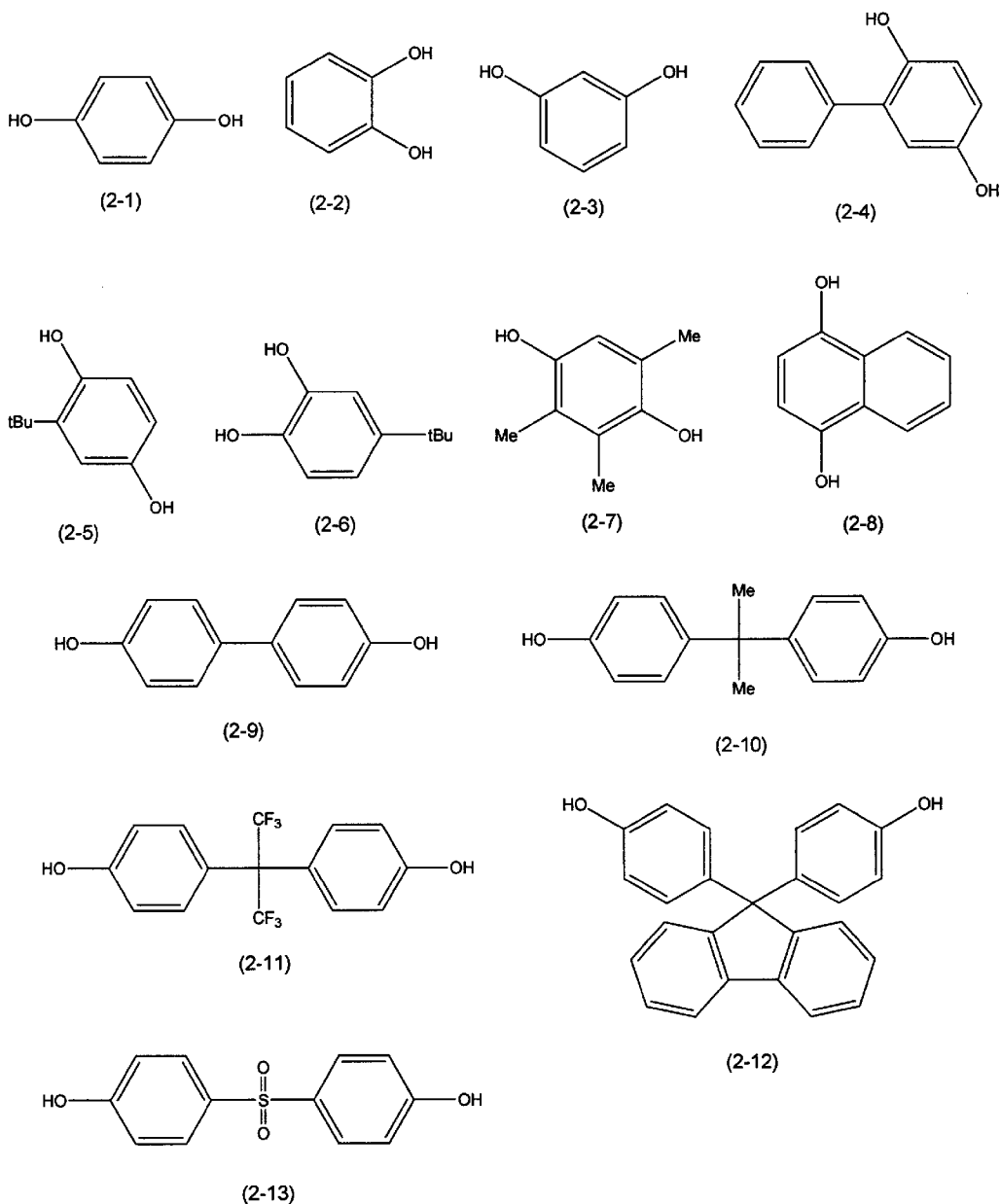
[0086] 一実施形態において、式 (2) で表される化合物は、置換基を有していてもよいビスフェノール、置換基を有していてもよいジヒドロキシベンゼン、置換基を有していてもよいジヒドロキシナフタレン、及び置換基を有していてもよいビフェノールからなる群から選択される 1 種以上である。

本発明において、「ビスフェノール」とは、ビスフェノール A、ビスフェノール A P、ビスフェノール A F、ビスフェノール B、ビスフェノール B P、ビスフェノール C、ビスフェノール E、ビスフェノール F、ビスフェノール G、ビスフェノール S、ビスフェノール P H、ビスフェノール T M C 及びビスフェノール Z 等のビスフェノール化合物を意味する。

[0087] 好適な一実施形態において、式 (2) で表される化合物は、下記式 (2-1) ~ 式 (2-13) で表される化合物からなる群から選択される 1 種以上である。

[0088]

[化11]



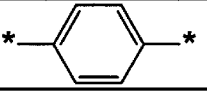
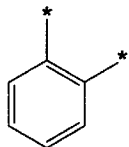
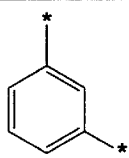
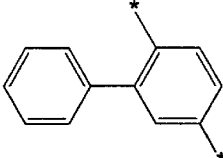
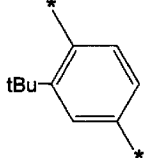
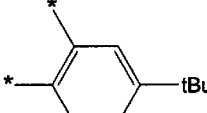
(式中、Meはメチル基を表し、tBuはtert-ブチル基を表す。以下同様である。)

[0089] 式(2-1)～式(2-13)におけるX、Y、Z及びnは下記表2-1及び表2-2に示すとおりである。なお、表中、*は結合手を示す。

[0090]

[表2-1]

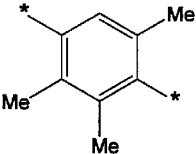
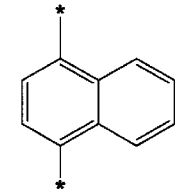
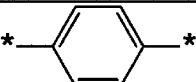
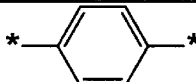
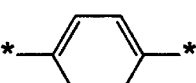
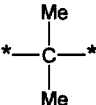
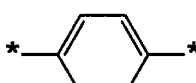
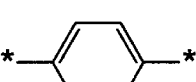
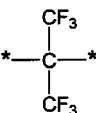
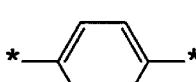
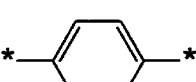
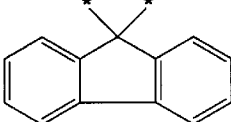
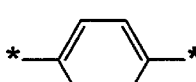
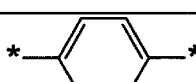
(表2-1)

	X	Y	Z	n	化合物名
(2-1)		—	—	0	ハイドロキノン
(2-2)		—	—	0	カテコール
(2-3)		—	—	0	レゾルシノール
(2-4)		—	—	0	フェニルハイドロキノン
(2-5)		—	—	0	2-tert-ブチルハイドロキノン
(2-6)		—	—	0	4-tert-ブチルカテコール

[0091]

[表2-2]

(表2-2)

	X	Y	Z	n	化合物名
(2-7)		—	—	0	2,3,5-トリメチル ヒドロキノン
(2-8)		—	—	0	1,4-ジヒドロキシ ナフタレン
(2-9)		単結合		1	ヒフェノール
(2-10)				1	ビスフェノール A
(2-11)				1	ヘキサフルオロビス フェノール A
(2-12)				1	ビスフェノールフル オレン
(2-13)				1	ビス(4-ヒドロキシ フェニル)スルホン

[0092] 式(2)で表される化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0093] 好適な一実施形態において、式(2)で表される化合物は、上記の式(2-1)、式(2-2)、式(2-9)、式(2-10)、式(2-11)又は式(2-12)で表される化合物である。

[0094] 本発明のポリエステル化合物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物に加えて、他の化合物を原料に使用して製造してもよい。

[0095] 斯かる他の化合物としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、その塩、その

エステル及びそのハロゲン化物が挙げられる。したがって、好適な一実施形態において、本発明のポリエステル化合物は、式（１）で表される化合物と、式（２）で表される化合物と、芳香族ジカルボン酸、その塩、そのエステル及びそのハロゲン化物から選択される１種以上とを反応させることにより得られる。

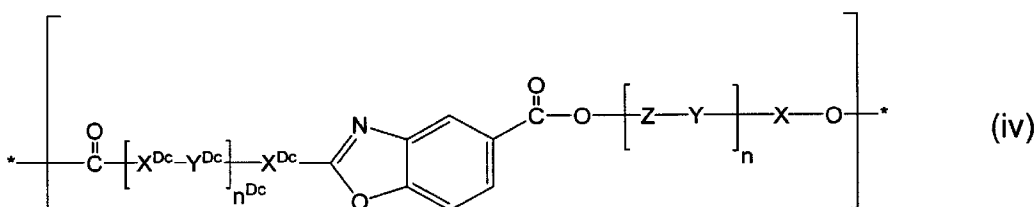
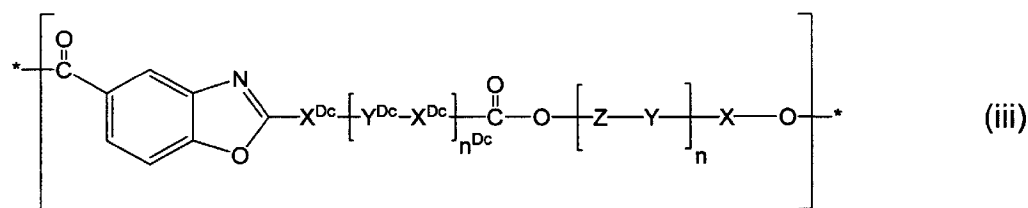
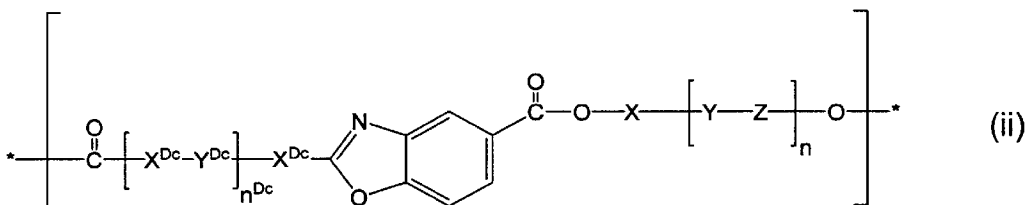
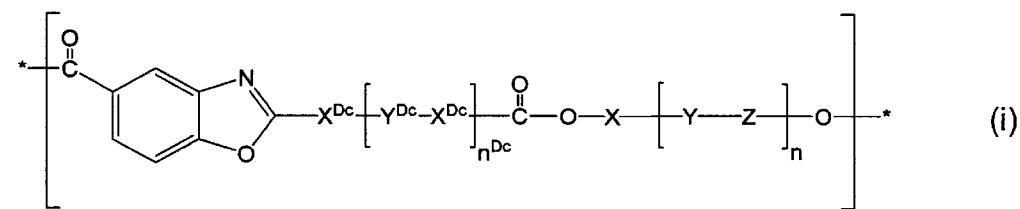
[0096] 本発明のポリエステル化合物を製造する際に使用し得る芳香族ジカルボン酸の炭素原子数は、好ましくは８～１８、より好ましくは８～１６、さらに好ましくは８～１４である。芳香族ジカルボン酸の塩としては、例えば、アルカリ金属塩が挙げられ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、又はセシウム塩が好ましく、カリウム塩がより好ましい。芳香族ジカルボン酸のエステルとしては、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルエステル（好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルエステル、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル）、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールエステル（好ましくは $C_6 \sim C_{14}$ アリールエステル、より好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリールエステル）が挙げられる。芳香族ジカルボン酸のハロゲン化物としては、例えば、フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物が挙げられ、塩化物が好ましい。

[0097] 本発明のポリエステル化合物を製造する際に使用し得る芳香族ジカルボン酸、その塩、そのエステル及びそのハロゲン化物としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、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、４，４’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジカルボキシジフェニルスルホン、テレフタル酸ジカリウム、イソフタル酸ジカリウム、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリドが挙げられる。中でも、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

[0098] 本発明のポリエステル化合物は、下記式（i）～（iv）で表される構造単位からなる群から選択される１種以上を含む。

[0099]

[化12]



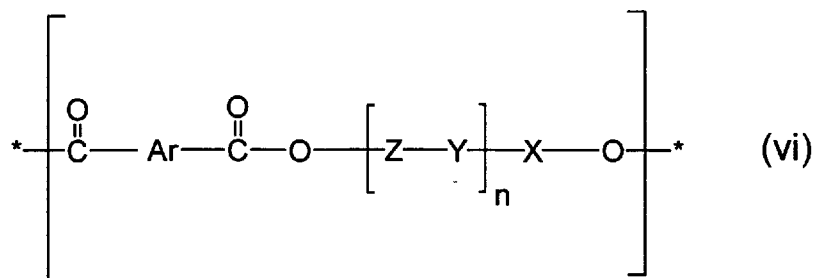
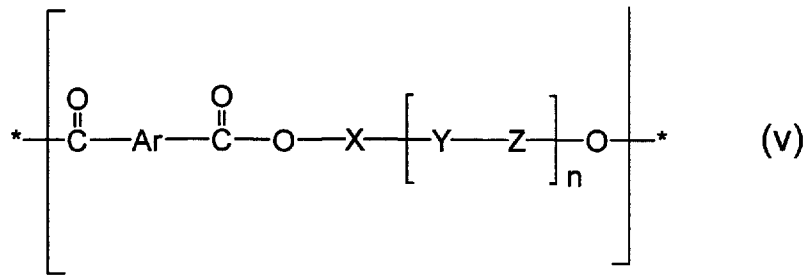
(式(i)～(iv)中、 X^{Dc} 、 Y^{Dc} 、 X 、 Y 、 Z 、 n^{Dc} 及び n は前記と同じ意味を表し、*は結合手を表す。)

[0100] X^{Dc} 、 Y^{Dc} 、 X 、 Y 及び Z の好適な例並びに n^{Dc} 及び n の好適な範囲は、先述のとおりである。

[0101] 式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物に加えて、他の化合物を原料を使用して本発明のポリエステル化合物を製造する場合、本発明のポリエステル化合物は、該他の化合物に由来する構造単位をさらに含んでもよい。例えば、他の化合物として上記の芳香族ジカルボン酸を使用する場合、本発明のポリエステル化合物は、下記式(v)及び(vi)で表される構造単位からなる群から選択される1種以上をさらに含んでもよい。

[0102]

[化13]



(式(v)及び(vi)中、X、Y、Z及びnは前記と同じ意味を表し、Arはアリーレン基を表し、*は結合手を表す。)

[0103] 式(v)及び(vi)中、Arで表されるアリーレン基は、「他の化合物」として使用した芳香族ジカルボン酸由来のアリーレン基を表す。Arで表されるアリーレン基の炭素原子数は、好ましくは6～18、より好ましくは6～14、さらに好ましくは6～10である。Arで表されるアリーレン基の好適な具体例としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、及び2,6-ナフタリレン基が挙げられる。

[0104] 本発明のポリエステル化合物を製造するに際し、式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物との合計量(モル)に対する他の化合物の量(モル)の比、即ち、[他の化合物] / ([式(1)で表される化合物] + [式(2)で表される化合物])のモル比は、耐熱性に優れるポリエステル化合物を得る観点から、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.3以下、さらに好ましくは0.2以下、さらにより好ましくは0.1以下である。該モル比の下限は特に制限されず、0であってもよい。

[0105] 他の化合物として上記の芳香族ジカルボン酸を使用する場合、式(1)で表される化合物と芳香族ジカルボン酸との合計量(モル)に対する式(2)

で表される化合物の量（モル）の比、即ち、[式（２）で表される化合物]
／（[式（１）で表される化合物]＋[芳香族ジカルボン酸]）のモル比は、
好ましくは０．９～１．１、より好ましくは０．９９５～１．０５である。
。

[0106] 式（１）で表される化合物と、式（２）で表される化合物と、必要に応じて上記他の化合物との反応は、縮合剤の存在下に実施してもよい。縮合剤としては、エステル化反応又はエステル交換反応を促進する限り特に限定はされず、例えば、クロロりん酸ジフェニル、塩化トシル、トリフェニルホスフィンジクロリド、塩化チオニル、塩化ピクリル、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン、三塩化リン、亜りん酸トリフェニルが挙げられる。縮合剤は１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0107] また、式（１）で表される化合物と、式（２）で表される化合物と、必要に応じて上記他の化合物との反応は、触媒の存在下に実施してもよい。触媒としては、エステル化反応又はエステル交換反応を促進する限り特に限定はされず、例えば、鉛、亜鉛、マンガン、カルシウム、コバルト、マグネシウム、チタン等の金属の酸化物や塩等が挙げられる。触媒は１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0108] 縮合剤と触媒は組み合わせ使用してもよい。斯かる場合、それぞれを１種単独で使用してもよく（すなわち、１種の縮合剤と１種の触媒の組み合わせ）、それぞれ２種以上を組み合わせ使用してもよい（すなわち、２種以上の縮合剤と２種以上の触媒の組み合わせ）。

[0109] 反応は、有機溶媒中で実施してよい。有機溶媒としては、例えば、ピリジン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-２-ピロリドン、四塩化炭素、ヘキサクロロエタン、１，２-ジクロロエタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等が挙げられる。有機溶媒は１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0110] 有機溶媒中でエステル化反応またはエステル交換反応を行い重縮合する溶液重合法の場合は、反応は、アルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気下で行

うことが好ましく、大気圧（常圧）下で行うことが好ましい。

また、有機溶媒を用いることなく熔融状態の原料を使用してエステル化反応又はエステル交換反応を行い重縮合する熔融重合法の場合は、アルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、減圧下で行うことが好ましい。圧力は、エステル化反応又はエステル交換反応が進行する限り特に限定されないが、好ましくは750 Torr以下、より好ましくは300 Torr以下、さらに好ましくは50 Torr以下である。圧力の下限は特に限定されないが、通常、0.1 Torr以上である。

[0111] 反応温度は、エステル化反応又はエステル交換反応が進行する限り特に限定されないが、溶液重合法の場合は、好ましくは $-10\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらにより好ましくは $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。また、熔融重合法の場合は、好ましくは $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $150\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ である。

[0112] 反応時間は、原料の種類および反応温度等にもよるが、好ましくは0.1～24時間、より好ましくは0.5～18時間、さらに好ましくは1～12時間である。

[0113] 本発明のポリエステル化合物の補外ガラス転移開始点 (T_{ig}) は、好ましくは 140°C 以上、より好ましくは 145°C 以上である。式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物とを反応させて得られる本発明のポリエステル化合物は高い T_{ig} 、例えば、 150°C 以上、 155°C 以上、 160°C 以上、 165°C 以上、 170°C 以上の T_{ig} を実現することができる。 T_{ig} の上限は特に制限されないが、通常、 300°C 以下、 285°C 以下、 270°C 以下、 255°C 以下、 240°C 以下、 230°C 以下などである。

T_{ig} は、例えば、示差走査熱量計を用いて測定することができる。

[0114] 本発明のポリエステル化合物の中間ガラス転移点 (T_{mg}) は、好ましくは 150°C 以上、より好ましくは 155°C 以上である。式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物とを反応させて得られる本発明のポリエス

テル化合物は高い T_{mg} 、例えば、 160°C 以上、 165°C 以上、又は 170°C 以上の T_{mg} を実現することができる。 T_{mg} の上限は特に制限されないが、通常、 300°C 以下、 285°C 以下、 270°C 以下、 255°C 以下、 240°C 以下、 230°C 以下などである。

T_{mg} は、例えば、示差走査熱量計を用いて測定することができる。

[0115] 本発明のポリエステル化合物の融点 (T_m) は、好ましくは 300°C 以上、より好ましくは 310°C 以上である。式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物とを反応させて得られる本発明のポリエステル化合物は高い T_m 、例えば、 330°C 以上、 340°C 以上、 350°C 以上、 360°C 以上、 370°C 以上、 380°C 以上、又は 390°C 以上の T_m を実現することができる。 T_m の上限は特に制限されないが、通常、 500°C 以下、 470°C 以下、 440°C 以下、 410°C 以下などである。

T_m は、例えば、示差走査熱量計を用いて測定することができる。

[0116] 本発明のポリエステル化合物は、5%質量減量温度 (T_d ; 室温から一定昇温速度で加熱したとき、ポリエステル化合物の質量が5%減量した時点の温度) が、好ましくは 370°C 以上、より好ましくは 390°C 以上である。式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物とを反応させて得られる本発明のポリエステル化合物は高い T_d 、例えば、 400°C 以上、 410°C 以上、 420°C 以上、 430°C 以上、 440°C 以上、又は 450°C 以上の T_d を実現することができる。 T_d の上限は特に制限されないが、通常、 500°C 以下、 480°C 以下などである。

T_d は、例えば、熱重量測定装置を用いて測定することができる。

[0117] 本発明のポリエステル化合物は、耐熱性に優れることから、エンジニアリングプラスチックとして好適に使用できる。本発明のポリエステル化合物は、例えば、エネルギー分野、自動車・航空機分野、電気・電子機器分野、その他の分野(医療・介護機器、耐熱シート、耐熱繊維等)においてエンジニアリングプラスチックとして好適に使用できる。詳細には、エネルギー分野における用途としては、例えば、太陽電池(筐体、コネクタ、モジュール

カバー、前面保護フィルム、バックシート、基板支持部材等）、風力発電機（ブレード用マトリクス樹脂等）、燃料電池（セパレータ用塗布材料等）、リチウムイオン電池等の次世代電池（バインダ、電解質膜、セパレータ等）、LED（電球カバー、リフレクタ、ソケット、封止材等）等が挙げられる。自動車・航空機分野における用途としては、例えば、外装部品、コネクタブロック、リレーブロック、内装部品、リアランプ、ラジエーターグリル、チェーンテンショナー、ワイヤーハーネス、各種ギア、オルタネータ、燃料ポンプ、ウォーターポンプ、シールリング、燃料チューブ、センサー、ヒューズ、リフレクタ、エンジン関連部品、ワッシャー、ターンランプ、計器盤レンズ、モーター絶縁材、クラッチ、ターボ等が挙げられる。

[0118] [ポリエステル化合物の製造方法]

本発明はまた、ポリエステル化合物の製造方法を提供する。

[0119] 好適な一実施形態において、本発明のポリエステル化合物の製造方法は、上記式（１）で表される化合物と、上記式（２）で表される化合物とを反応させる工程を含む。

[0120] 式（１）で表される化合物、式（２）で表される化合物、及び反応条件（触媒、有機溶媒、モル比、反応温度、反応圧力、反応時間等）に関しては、先述のとおりである。

[0121] 本発明のポリエステル化合物を製造するに際し、式（１）で表される化合物と式（２）で表される化合物の量（モル）の比、即ち、[式（１）で表される化合物] / [式（２）で表される化合物] のモル比は、耐熱性に優れるポリエステル化合物を得る観点から、 $10/1 \sim 1/10$ である。好ましくは $3/1 \sim 1/3$ であり、より好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ であり、より好ましくは、 $1/1$ である。

[0122] 本発明のポリエステル化合物の製造方法においては、本発明の効果を阻害しない範囲において、式（１）で表される化合物と式（２）で表される化合物に加えて、他の化合物を原料に使用してポリエステル化合物を製造してもよい。斯かる他の化合物としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、その塩、

そのエステル及びそのハロゲン化物が挙げられる。

[0123] したがって、好適な一実施形態において、本発明のポリエステル化合物の製造方法は、上記式（１）で表される化合物と、上記式（２）で表される化合物と、芳香族ジカルボン酸、その塩、そのエステル及びそのハロゲン化物から選択される１種以上とを反応させる工程を含む。

[0124] 芳香族ジカルボン酸、その塩、そのエステル及びそのハロゲン化物に関しては、先述のとおりである。

[0125] なお、式（１）で表される化合物と、式（２）で表される化合物と、必要に応じて他の化合物とを反応させてポリエステル化合物を製造するにあたっては、有機溶媒中でエステル化反応又はエステル交換反応を行い重縮合する溶液重合法の他、有機溶媒を用いることなく熔融状態の原料を使用してエステル化反応又はエステル交換反応を行い重縮合する熔融重合法を利用してもよい。あるいはまた、界面重合法を利用してポリエステル化合物を製造してもよい。これらの重合法の手順や条件は当分野において周知である。

実施例

[0126] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、もとより本発明はこれらに限定されるものではない。特に断らない限り温度は摂氏で示される。実施例中において使用された略語は、N，N－ジメチルホルムアミド：DMF、N－メチル－２－ピロリドン：NMP、２－（４－カルボキシフェニル）ベンゾ[d]オキサゾール－５－カルボン酸：４CBOC、２－（３－カルボキシフェニル）ベンゾ[d]オキサゾール－５－カルボン酸：３CBOC、ビスフェノールA：BPA、ヘキサフルオロビスフェノールA：BPAAFを内包する。合成された化合物の構造は、核磁気共鳴装置（Bruker社製「AVANCE 400」（400MHz））を用い、プロトン核磁気共鳴（¹H-NMR）スペクトルによって同定した。化学シフト（δ）はppmで示す。

[0127] [合成例１] ２－（４－カルボキシフェニル）ベンゾ[d]オキサゾール－５－カルボン酸（４CBOC）の合成

4 C B O C は、以下の (1) 乃至 (4) の手順に従って合成した。

[0128] (1) 3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸メチル塩酸塩の合成

32.0 g (407 mmol) の塩化アセチルを、氷冷下にて 250 mL のメタノールに滴下した。室温で 30 分攪拌した後、27.9 g の 3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸 (182 mmol) を加え、溶解した後、80 °C で 4 時間、加熱攪拌した。室温まで冷却後、濃縮し、得られた残渣を 250 mL の酢酸エチルで洗浄し、0 °C まで冷却した後に濾過分離を行い、白色固体を得た。これを 50 °C、減圧下で終夜乾燥し、表題化合物 30.7 g (151 mmol) を得た (収率 83%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、DMSO- d_6) δ : 3.81 (3H, s), 7.14 (1H, d, $J=8.52$ Hz), 7.78 (1H, dd, $J=8.52, 2.12$ Hz), 7.92 (1H, d, $J=2.12$ Hz).

[0129] (2) 2-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニル-N-(4-メトキシカルボニルベンジリデン) アニリンの合成

30.7 g (151 mmol) の 3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸メチル塩酸塩を 300 mL のメタノールに溶解し、15.6 g (154 mmol) のトリエチルアミンを滴下した。ここに 24.8 g (151 mmol) のテレフタルアルデヒド酸メチルを加え、室温にて 3 時間攪拌後、濃縮、乾燥し、黄色固体を得た。これを 50 °C、減圧下で終夜乾燥し、表題化合物 47.2 g (151 mmol) を得た (収率 100%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、CDCl₃) δ : 3.92 (3H, s), 3.97 (3H, s), 7.06 (1H, d, $J=8.5$ Hz), 7.59 (1H, br), 7.95 (1H, dd, $J=8.52, 1.96$ Hz), 8.00–8.02 (2H, m), 8.07 (1H, d, $J=1.96$ Hz), 8.16–8.18 (2H, m), 8.86 (1H, s).

[0130] (3) 2-[4-(メトキシカルボニル)フェニル]ベンゾ[d]オキサゾール-5-カルボン酸メチルの合成

47. 2 g (15.1 mmol) の2-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニル-N-(4-メトキシカルボニルベンジリデン) アニリンを500 mLのジクロロメタンに溶解し、0℃まで冷却した後に、34.3 g (15.1 mmol) の2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノンを加え、0℃にて1時間攪拌した。濃縮、乾燥して得られた褐色固体を、5 wt %炭酸カリウム水溶液1 Lを用いて洗浄し、濾過により褐色固体を得た。これを100 mLのトルエンを用いて洗浄し、濾過により淡褐色固体を得た。これを50℃、減圧下で終夜乾燥し、表題化合物40.8 g (13.1 mmol) を得た(収率87%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.92 (3H, s), 3.97 (3H, s), 7.65 (1H, d, $J=9.12$ Hz), 8.15 (1H, dd, $J=8.56, 1.64$ Hz), 8.20–8.22 (2H, m), 8.34–8.36 (2H, m), 8.50 (1H, m).

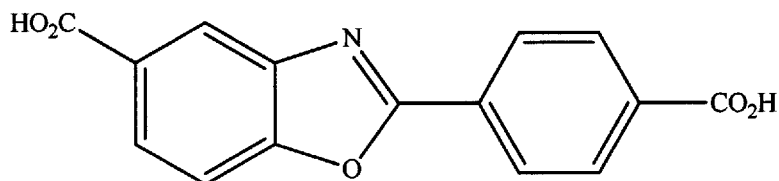
[0131] (4) 4 CBOCの合成

10.0 g (32.1 mmol) の2-[4-(メトキシカルボニル)フェニル]ベンゾ[d]オキサゾール-5-カルボン酸メチルを100 mLの1,4-ジオキサン/水=1/1の溶液に溶解し、ここに3.37 g (80.3 mmol) の水酸化リチウム一水和物を加え、50℃で1時間、加熱攪拌した。室温まで冷却後、濃縮して得られた残渣を150 mLの水に溶解し、濃塩酸でpH 3.0まで中和した。これを濾過して得られた固体を100 mLのメタノールで洗浄し、淡褐色の固体を得た。これを50℃、減圧下で終夜乾燥し、下記構造を有する表題化合物8.18 g (28.9 mmol) を得た(収率90%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (1H, d, $J=8.96$ Hz), 8.09 (1H, dd, $J=8.52, 1.68$ Hz), 8.16–8.18 (2H, m), 8.34–8.36 (3H, m).

[0132]

[化14]

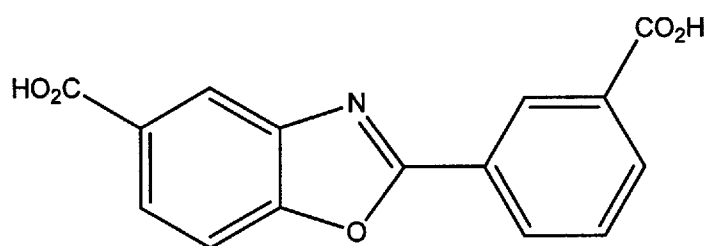


[0133] [合成例2] 2-(3-カルボキシフェニル)ベンゾ[d]オキサゾール-5-カルボン酸(3CBOC)の合成

テレフタルアルデヒド酸メチルに代えてイソフタルアルデヒド酸メチルを使用した以外は、合成例1と同様に操作して、下記構造を有する標題化合物 8.96 g (31.6 mmol)を得た(全収率:71.5%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.75 (1H, t, $J=1.68$ Hz), 8.46 (1H, dt, $J=8.16, 1.24$ Hz), 8.35 (1H, d, $J=1.44$ Hz), 8.20 (1H, dt, $J=7.92, 1.24$ Hz), 8.08 (1H, dd, $J=8.52, 1.64$ Hz), 7.94 (1H, d, $J=8.60$ Hz), 7.79 (1H, t, $J=7.80$ Hz)。

[0134] [化15]

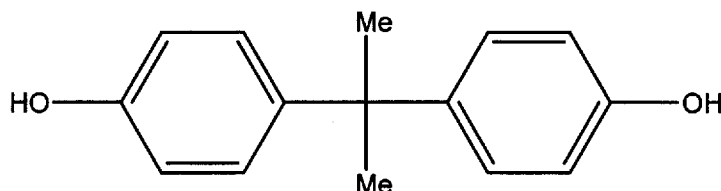


[0135] [実施例1] 4CBOCとBPAをモノマーとしたポリエステル合成

1.89 mL (9.18 mmol)のクロロリン酸ジフェニルを20 mLのピリジンに溶解し、0.164 mL (2.12 mmol)のDMFを添加後、室温にて30分攪拌した。次いで、1.00 g (3.53 mmol)の4CBOCを加え、室温にて10分攪拌した。120℃に昇温し、0.806 g (3.53 mmol)のBPAを添加した後、120℃にて12時間攪拌した。ここで、BPAは下記構造を有する。反応混合物を室温まで冷却後、10倍容量のメタノールに投入し、濾過により淡褐色固体を得た。これを

100 mL の沸騰メタノールを用いて洗浄し、濾過により淡褐色固体を得た。これを50℃、減圧下で終夜乾燥し、目的のポリエステル化合物0.82 gを得た（収率49％）。

[化16]



[0136] 得られたポリエステル化合物について、下記（１）および（２）の評価を行った。結果を表3に示す。

（１）補外ガラス転移開始点 T_{ig} 、中間ガラス転移点 T_{mg} 、融点 T_m の測定
 T_{ig} 、 T_{mg} 、 T_m は、示差走査熱量計（セイコーインスツルメンツ社製「DSC6200」）を用いて測定した。昇温速度10℃／分で、25℃から420℃まで昇温し、DSCサーモグラムの低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線のこう配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度から補外ガラス転移開始温度 T_{ig} を、DSCサーモグラムの変曲点（DSCサーモグラムの微分曲線のピークトップ）の温度から中間ガラス転移温度 T_{mg} （℃）を、DSCサーモグラムの吸熱ピークの頂点から融点 T_m （℃）を、それぞれ求めた。

（２）5％質量減量温度 T_d の測定

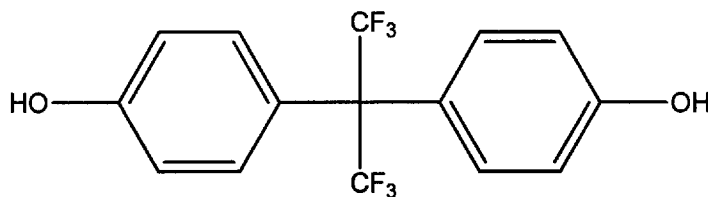
T_d は、熱重量測定装置（セイコーインスツルメンツ社製「TG/DTA6200」）を用いて測定した。炉内を窒素雰囲気下とし、昇温速度10℃／分で室温から550℃まで加熱した。得られた熱重量曲線から、質量が5％減量した温度 T_d （℃）を求めた。

[0137] 以下の実施例および参考例についても同様の評価を行った。これらの結果も表3に併せて示す。

[0138] [実施例2] 4CBOCとBP AFをモノマーとしたポリエステルの合成
 BPAに代えて、下記構造を有するBP AFを使用した以外は、実施例1と同様に操作して、目的のポリエステル化合物（淡褐色）1.61 gを得た

(収率 78%)。

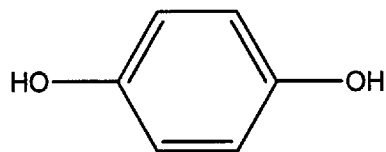
[化17]



[0139] [実施例3] 4 C B O C と ハイドロキノンをモノマーとしたポリエステル
の合成

B P A に代えて、下記構造を有するハイドロキノンを使用した以外は、実施例 1 と同様に操作して、目的のポリエステル化合物（淡褐色）1.62 g を得た（収率 84%）。

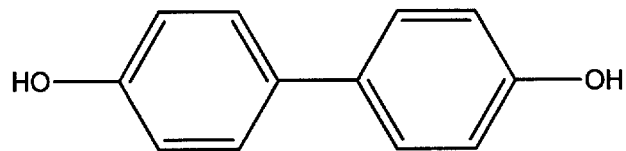
[化18]



[0140] [実施例4] 4 C B O C と ビフェノールをモノマーとしたポリエステルの
合成

B P A に代えて、下記構造を有するビフェノールを使用した以外は、実施例 1 と同様に操作して、目的のポリエステル化合物（淡褐色）1.22 g を得た（収率 97%）。

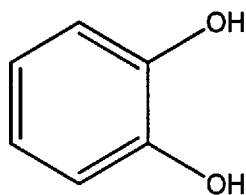
[化19]



[0141] [実施例5] 4 C B O C と カテコールをモノマーとしたポリエステルの合
成

B P A に代えて、下記構造を有するカテコールを使用した以外は、実施例 1 と同様に操作して、目的のポリエステル化合物（淡褐色）0.97 g を得た（収率 77%）。

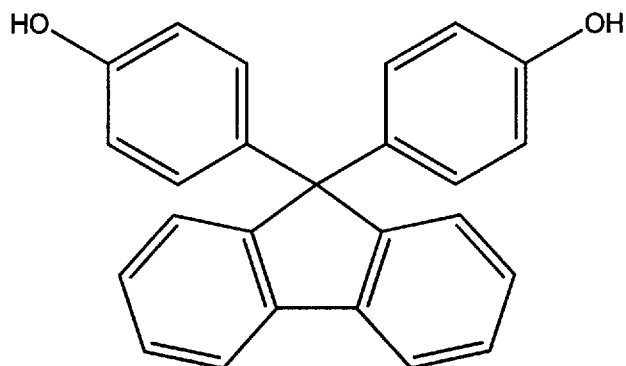
[化20]



[0142] [実施例6] 4 C B O Cとビスフェノールフルオレンをモノマーとしたポリエステル合成

B P Aに代えて、下記構造を有するビスフェノールフルオレンを使用した以外は、実施例1と同様に操作して、目的のポリエステル化合物（淡褐色）2.1 gを得た（収率99%）。

[化21]



[0143] [実施例7] 3 C B O CとB P Aをモノマーとしたポリエステルの合成

4 C B O Cに代えて、3 C B O Cを使用した以外は、実施例1と同様に操作して、目的の芳香族ポリエステル（淡褐色）1.12 gを得た（収率75%）。

[0144] [参考例1] テレフタル酸とB P Aをモノマーとしたポリエステルの合成

1.02 g (5.00 mmol)のテレフタル酸ジクロリドを10 mLのNMPに溶解し、0.808 mL (10.0 mmol)のピリジンを添加した後、5 mLのNMPに溶解した1.14 g (5.00 mmol)のB P Aを添加し、室温にて1時間攪拌した。反応混合物を10倍容量のメタノールに投入し、濾過により白色固体を得た。これを100 mLのメタノールを用いて洗浄し、濾過により白色固体を得た。これを50℃、減圧下で終夜乾燥し、ポリエステル化合物（白色）1.75 gを得た（収率98%）。

[0145] [表3]

(表3)

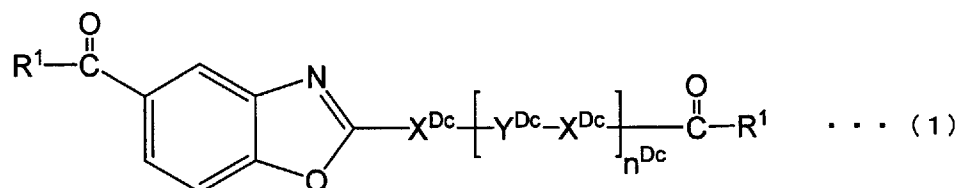
		ジカルボン酸 モノマー	ジオール モノマー	T _{ig} (°C)	T _{mg} (°C)	T _m (°C)	T _d (°C)
実施例	1	4CBOC	BPA	164	171	396	453
	2	4CBOC	BPAF	163	179	321	434
	3	4CBOC	ハイドロキノン	204	225	324	378
	4	4CBOC	ビフェノール	N.D.	N.D.	325	413
	5	4CBOC	カテコール	167	174	322	392
	6	4CBOC	ビスフェノールフルオレン	N.D.	N.D.	319	416
	7	3CBOC	BPA	144	151	330	374
参考例	1	テレフタル酸	BPA	195	201	353	442

[0146] 表3に示すとおり、従来のテレフタル酸に代えて、式(1)で表される化合物をジカルボン酸モノマーとして用いた場合、得られるポリエステル化合物のT_mおよびT_dが大幅に上昇した(実施例1と参考例1との比較において)。また、式(1)で表される化合物をジカルボン酸モノマーとして用いることにより、BPAの他、種々のジオールモノマーを使用した場合にも、耐熱性に優れるポリエステル化合物が得られた(実施例2~7)。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物：

[化1]



（式（１）中、

R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、式： $-\text{OM}$ で表される基、又は式： $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ で表される基を表し、ここで、 M は金属原子であり、 R^2 はアルキル基であり、

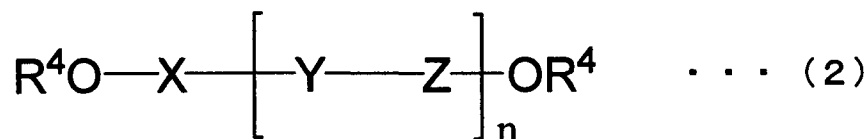
X^{Dc} は、置換基を有していてもよい２価の芳香族基を表し、

Y^{Dc} は、式： $-\text{O}-$ で表される基、式： $-\text{N}=\text{N}-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、

n^{Dc} は、０～２の整数を表す。２個ある R^1 は、同一でも相異なってもよい。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよく、 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。）

と、下記式（２）で表される化合物：

[化2]



（式（２）中、

R^4 は、水素原子、アシル基、又は式： $-\text{Si}(\text{R}^5)_3$ で表される基を表し、ここで、 R^5 はアルキル基であり、

X は、置換基を有していてもよい２価の芳香族基を表し、

Yは、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-S(=O)_2-$ で表される基、又は単結合を表し、

Zは、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

nは、0又は1を表す。2個あるR⁴は、同一でも相異なってもよい。）

とを反応させることにより得られるポリエステル化合物。

[請求項2] 式(1)中、X^{Dc}が、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基、置換基を有していてもよいアントラセニレン基、置換基を有していてもよいフランジイル基、置換基を有していてもよいピリジンジイル基、置換基を有していてもよいチオフェンジイル基、又は置換基を有していてもよいキノリンジイル基である、請求項1に記載のポリエステル化合物。

[請求項3] 式(2)中、Xが、置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有していてもよいナフチレン基である、請求項1又は2に記載のポリエステル化合物。

[請求項4] 式(2)中、Zが、置換基を有していてもよいフェニレン基である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

[請求項5] 式(2)で表される化合物が、置換基を有していてもよいビスフェノール、置換基を有していてもよいジヒドロキシベンゼン、置換基を有していてもよいジヒドロキシナフタレン、及び置換基を有していてもよいピフェノールからなる群から選択される1種以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

[請求項6] 式(1)中、n^{Dc}が0であり、X^{Dc}が置換基を有していてもよいフェニレン基である、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

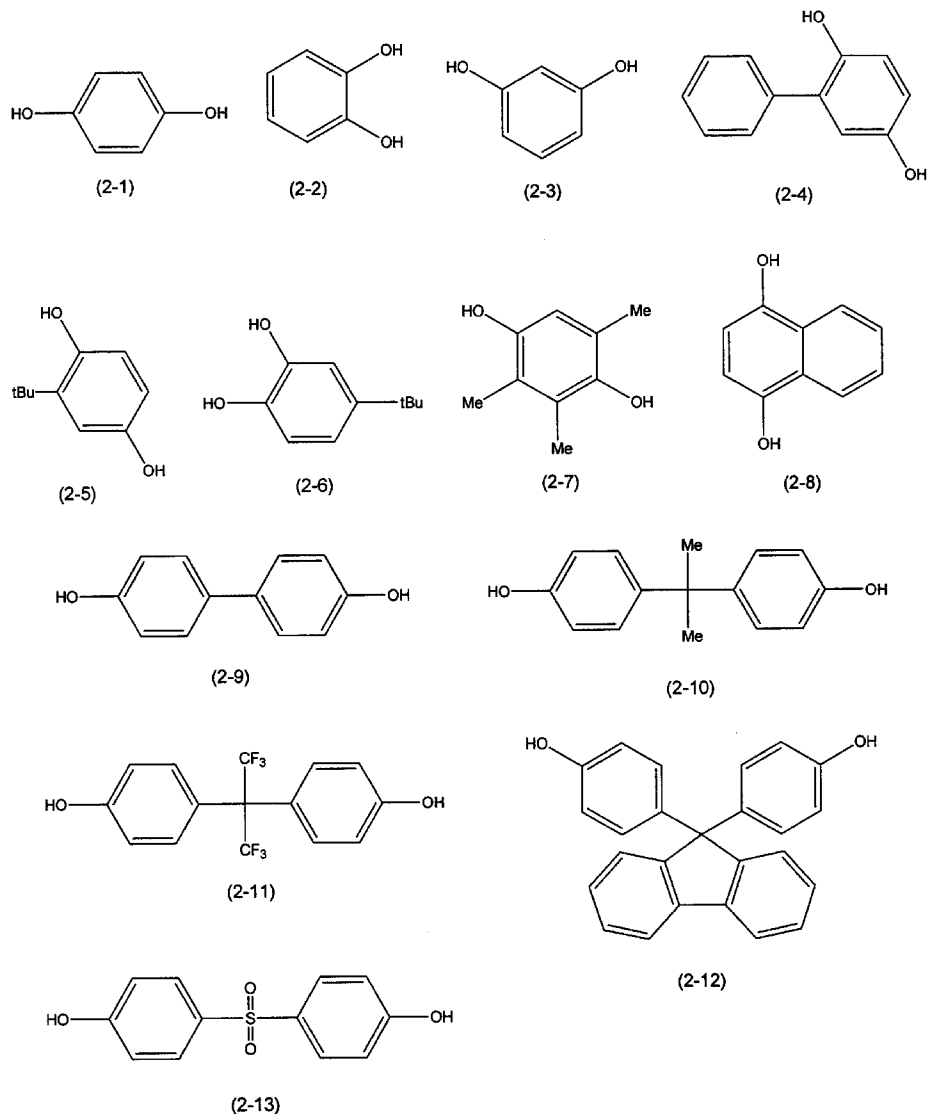
[請求項7] 式(2)中、
i) nが0であり、Xが置換基を有していてもよいフェニレン基である、又は

i i) n が1であり、 X が置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 Y が置換基を有していてもよいメチレン基又は単結合であり、 Z が置換基を有していてもよいフェニレン基である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

[請求項8] 置換基が、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基及びアミノ基からなる群から選択される、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

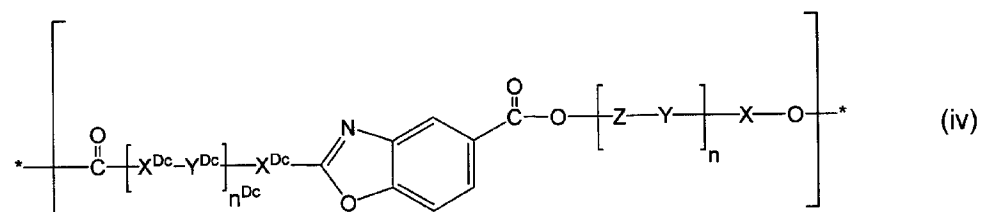
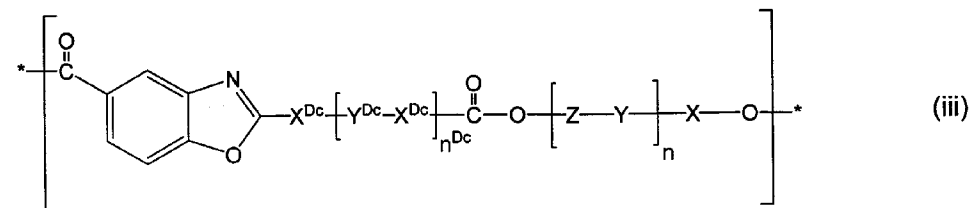
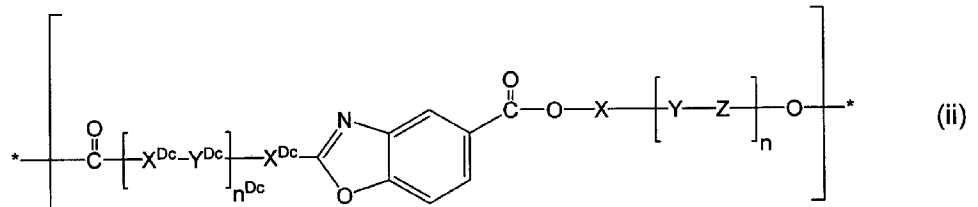
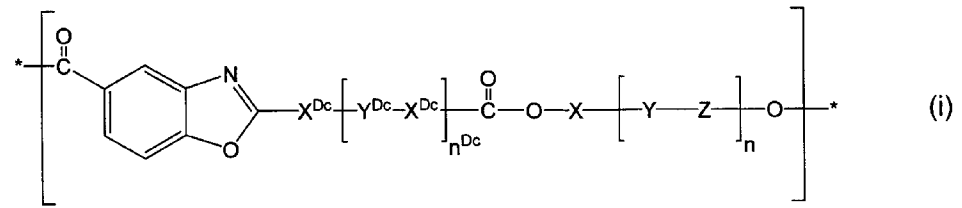
[請求項9] 式(2)で表される化合物が、下記式(2-1)～式(2-13)で表される化合物からなる群から選択される1種以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

[化3]



- [請求項10] 式(2)で表される化合物が、式(2-1)、式(2-2)、式(2-9)、式(2-10)、式(2-11)又は式(2-12)で表される化合物である、請求項9に記載のポリエステル化合物。
- [請求項11] 前記式(1)で表される化合物と、前記式(2)で表される化合物と、芳香族ジカルボン酸、その塩、そのエステル及びそのハロゲン化合物からなる群から選択される1種以上とを反応させることにより得られる、請求項1～10のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。
- [請求項12] [式(1)で表される化合物]／[式(2)で表される化合物]のモル比が10／1～1／10の範囲にて反応させることにより得られる、請求項1～11のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。
- [請求項13] 反応温度が-10～200℃の範囲にて反応させることにより得られる、請求項1～12のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。
- [請求項14] 下記式(i)～(iv)で表される構造単位からなる群から選択される1種以上を含む、ポリエステル化合物。

[化4]



(式 (i) ~ (iv) 中、

 X^{Dc} は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、 Y^{Dc} は、式： $-\text{O}-$ で表される基、式： $-\text{N}=\text{N}-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、 n^{Dc} は、0~2の整数を表し、 X は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、 Y は、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-\text{S}(=\text{O})_2-$ で表される基、又は単結合を表し、 Z は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、 n は、0又は1を表し、*は、結合手を表す。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相

異なってもよく、 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

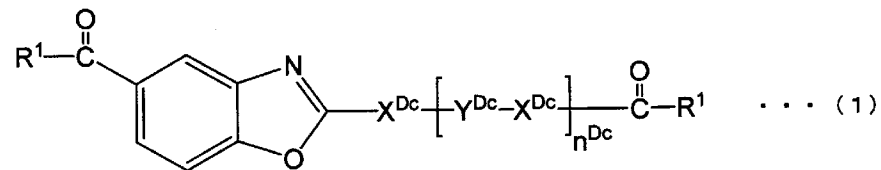
[請求項15] 中間ガラス転移点 (T_{mg}) が 150°C 以上 300°C 以下である、請求項14に記載のポリエステル化合物。

[請求項16] 融点 (T_m) が 300°C 以上 500°C 以下である、請求項14又は15に記載のポリエステル化合物。

[請求項17] 5%質量減量温度 (T_d) が 370°C 以上 500°C 以下である、請求項14～16のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

[請求項18] 下記式(1)で表される化合物：

[化5]



(式(1)中、

R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、式： $-OM$ で表される基、又は式： $-O-Si(R^2)_3$ で表される基を表し、ここで、 M は金属原子であり、 R^2 はアルキル基であり、

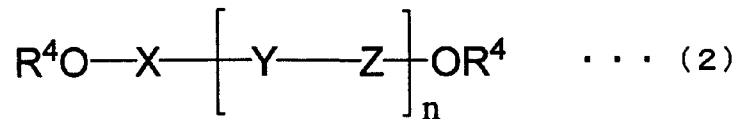
X^{Dc} は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

Y^{Dc} は、式： $-O-$ で表される基、式： $-N=N-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、

n^{Dc} は、0～2の整数を表す。2個ある R^1 は、同一でも相異なってもよい。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよく、 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

と、下記式(2)で表される化合物：

[化6]



(式(2)中、

R^4 は、水素原子、アシル基、又は式： $-Si(R^5)_3$ で表される基を表し、ここで、 R^5 はアルキル基であり、

X は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

Y は、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-S(=O)_2-$ で表される基、又は単結合を表し、

Z は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

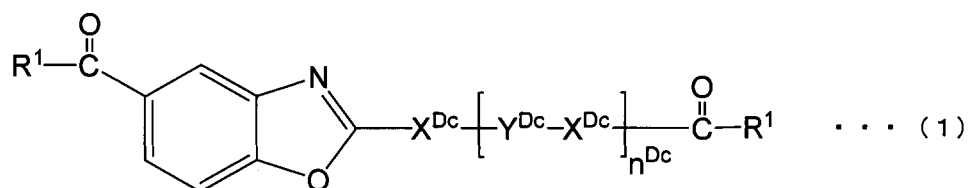
n は、0又は1を表す。2個ある R^4 は、同一でも相異なっているもよい。))

とを、[式(1)で表される化合物] / [式(2)で表される化合物] のモル比が10 / 1 ~ 1 / 10の範囲にて反応させる工程を含む、ポリエステル化合物の製造方法。

補正された請求の範囲
[2014年7月29日(29.07.2014)国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) 下記式 (1) で表される化合物：

[化1]



(式 (1) 中、

R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、式： $-\text{OM}$ で表される基、又は式： $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ で表される基を表し、ここで、 M は金属原子であり、 R^2 はアルキル基であり、

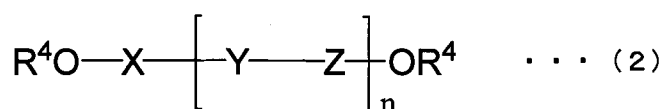
X^{Dc} は、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族基を表し、

Y^{Dc} は、式： $-\text{O}-$ で表される基、式： $-\text{N}=\text{N}-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、

n^{Dc} は、0 ~ 2 の整数を表す。2 個ある R^1 は、同一でも相異なってもよい。 X^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよく、 Y^{Dc} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

と、下記式 (2) で表される化合物：

[化2]



(式 (2) 中、

R^4 は、水素原子、アシル基、又は式： $-\text{Si}(\text{R}^5)_3$ で表される基を表し、ここで、 R^5 はアルキル基であり、

X は、ハロゲン原子及びアルキル基からなる群から選択される置換

基を有していてもよいフェニレン基、又はハロゲン原子及びアルキル基からなる群から選択される置換基を有していてもよいナフチレン基を表し、

Yは、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-S(=O)_2-$ で表される基、又は単結合を表し、

Zは、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

nは、0又は1を表す。2個ある R^4 は、同一でも相異なってもよい。）

とを反応させることにより得られるポリエステル化合物。

[請求項2] 式(1)中、 X^{D_0} が、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基、置換基を有していてもよいアントラセニレン基、置換基を有していてもよいフランジイル基、置換基を有していてもよいピリジンジイル基、置換基を有していてもよいチオフェンジイル基、又は置換基を有していてもよいキノリンジイル基である、請求項1に記載のポリエステル化合物。

[請求項3] (補正後) 式(2)中、Xが、ハロゲン原子及びアルキル基からなる群から選択される置換基を有していてもよいフェニレン基である、請求項1又は2に記載のポリエステル化合物。

[請求項4] 式(2)中、Zが、置換基を有していてもよいフェニレン基である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

[請求項5] 式(2)で表される化合物が、置換基を有していてもよいビスフェノール、置換基を有していてもよいジヒドロキシベンゼン、置換基を有していてもよいジヒドロキシナフタレン、及び置換基を有していてもよいビスフェノールからなる群から選択される1種以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

[請求項6] 式(1)中、 n^{D_0} が0であり、 X^{D_0} が置換基を有していてもよいフェニレン基である、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエステ

ル化合物。

[請求項 7] (補正後) 式 (2) 中、

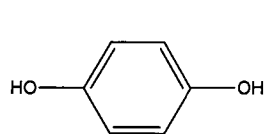
i) n が 0 であり、 X がハロゲン原子及びアルキル基からなる群から選択される置換基を有していてもよいフェニレン基である、又は

i i) n が 1 であり、 X がハロゲン原子及びアルキル基からなる群から選択される置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 Y が置換基を有していてもよいメチレン基又は単結合であり、 Z が置換基を有していてもよいフェニレン基である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のポリエステル化合物。

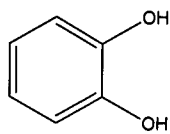
[請求項 8] 置換基が、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基及びアミノ基からなる群から選択される、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のポリエステル化合物。

[請求項 9] (補正後) 式 (2) で表される化合物が、下記式 (2-1) ～式 (2-3)、式 (2-5) ～式 (2-13) で表される化合物からなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のポリエステル化合物。

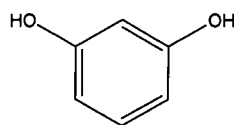
[化3]



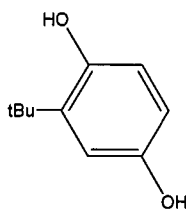
(2-1)



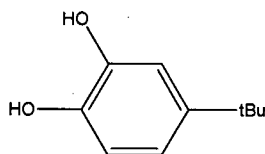
(2-2)



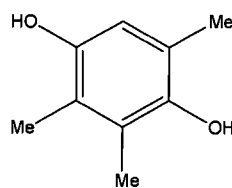
(2-3)



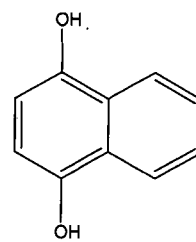
(2-5)



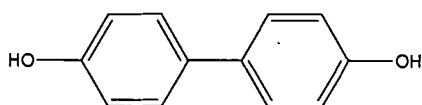
(2-6)



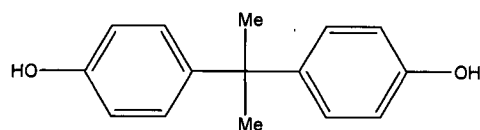
(2-7)



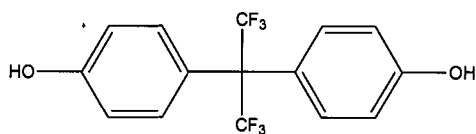
(2-8)



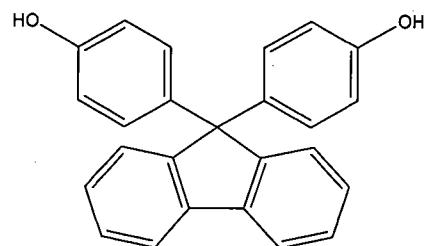
(2-9)



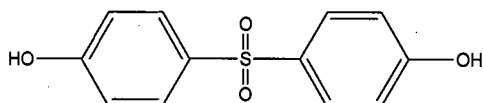
(2-10)



(2-11)



(2-12)



(2-13)

[請求項 10] 式(2)で表される化合物が、式(2-1)、式(2-2)、式(2-9)、式(2-10)、式(2-11)又は式(2-12)で表される化合物である、請求項9に記載のポリエステル化合物。

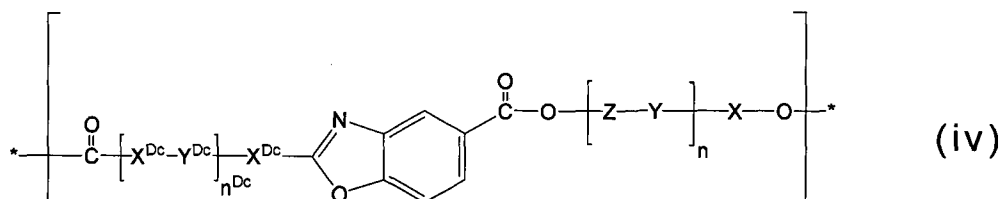
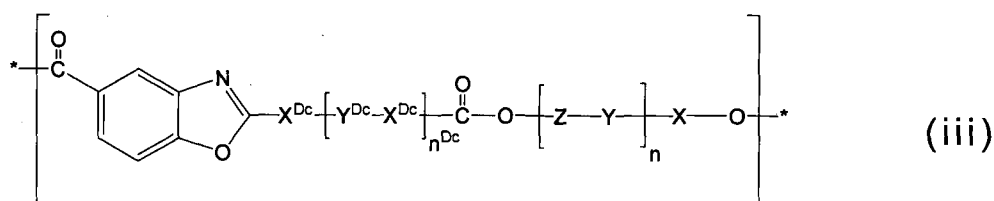
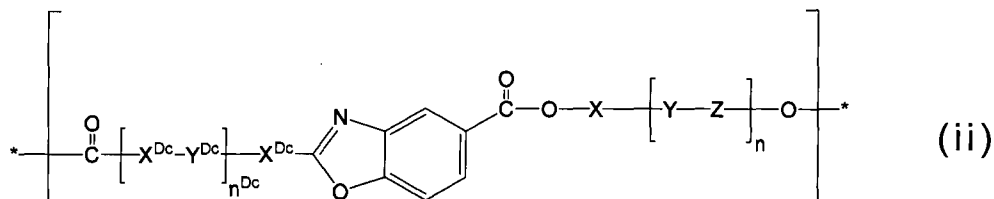
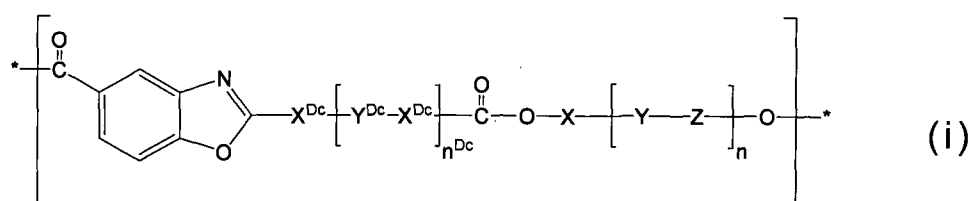
[請求項 11] 前記式(1)で表される化合物と、前記式(2)で表される化合物と、芳香族ジカルボン酸、その塩、そのエステル及びそのハロゲン化物からなる群から選択される1種以上とを反応させることにより得られる、請求項1～10のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

[請求項 1 2] [式 (1) で表される化合物] / [式 (2) で表される化合物]
] のモル比が 10 / 1 ~ 1 / 10 の範囲にて反応させることにより得
 られる、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載のポリエステル化合物
 。

[請求項 1 3] 反応温度が -10 ~ 200 °C の範囲にて反応させることにより
 得られる、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載のポリエステル化合
 物。

[請求項 1 4] (補正後) 下記式 (i) ~ (iv) で表される構造単位からなる群
 から選択される 1 種以上を含む、ポリエステル化合物。

[化 4]



(式 (i) ~ (iv) 中、

X^{Dc} は、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族基を表し、

Y^{Dc} は、式 : $-\text{O}-$ で表される基、式 : $-\text{N}=\text{N}-$ で表される基、
 カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合

を表し、

n^{D_0} は、0～2の整数を表し、

Xは、ハロゲン原子及びアルキル基からなる群から選択される置換基を有していてもよいフェニレン基、又はハロゲン原子及びアルキル基からなる群から選択される置換基を有していてもよいナフチレン基を表し、

Yは、置換基を有していてもよいメチレン基、式： $-S(=O)_2-$ で表される基、又は単結合を表し、

Zは、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

nは、0又は1を表し、

*は、結合手を表す。 X^{D_0} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよく、 Y^{D_0} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。）

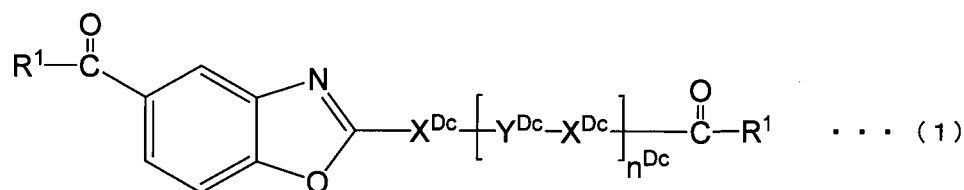
[請求項15] 中間ガラス転移点 (T_{mg}) が150℃以上300℃以下である、請求項14に記載のポリエステル化合物。

[請求項16] 融点 (T_m) が300℃以上500℃以下である、請求項14又は15に記載のポリエステル化合物。

[請求項17] 5%質量減量温度 (T_d) が370℃以上500℃以下である、請求項14～16のいずれか1項に記載のポリエステル化合物。

[請求項18] (補正後) 下記式(1)で表される化合物：

[化5]



(式(1)中、

R^1 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、式： $-OM$ で表される基、又は式

: $-O-Si(R^2)_3$ で表される基を表し、ここで、Mは金属原子であり、 R^2 はアルキル基であり、

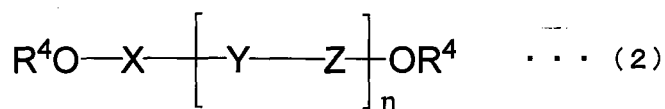
X^{D_0} は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

Y^{D_0} は、式: $-O-$ で表される基、式: $-N=N-$ で表される基、カルボニル基、置換基を有していてもよいエテニレン基、又は単結合を表し、

n^{D_0} は、0~2の整数を表す。2個ある R^1 は、同一でも相異なっているてもよい。 X^{D_0} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なっているてもよく、 Y^{D_0} が複数個ある場合、それらは同一でも相異なっているてもよい。)

と、下記式(2)で表される化合物:

[化6]



(式(2)中、

R^4 は、水素原子、アシル基、又は式: $-Si(R^5)_3$ で表される基を表し、ここで、 R^5 はアルキル基であり、

Xは、ハロゲン原子及びアルキル基からなる群から選択される置換基を有していてもよいフェニレン基、又はハロゲン原子及びアルキル基からなる群から選択される置換基を有していてもよいナフチレン基を表し、

Yは、置換基を有していてもよいメチレン基、式: $-S(=O)_2-$ で表される基、又は単結合を表し、

Zは、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、

nは、0又は1を表す。2個ある R^4 は、同一でも相異なっているてもよい。)

とを、[式(1)で表される化合物] / [式(2)で表される化合物

」のモル比が $10/1 \sim 1/10$ の範囲にて反応させる工程を含む、
ポリエステル化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/685(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)

C08G63/00-63/91

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	H.R. Kricheldorf, S.A. Thomsen, New polymer syntheses, 57. Thermotropic polyesters based on 2-(4-carboxyphenyl)benzoxazole-5-carboxylic acid, Makromol. Chem., 1992.09, Vol.193 No.9, 2467-2476	1-18
A	H.R. Kricheldorf and S.A. Thomsen, New Polymer Syntheses. 60. Thermostable Polymers of 2-(Hydroxyaryl)benzoxazole-5-Carboxylic Acids, J. Polym. Chem. Part A, 1991.11, Vol.29 No.12, 1751-1757	1-18
A	H.R. Kricheldorf and S.A. Thomsen, Whiskers. 4. Copolyesters of 4-Hydroxybenzoic Acid and 2-(4'-Hydroxyphenyl)benzoxazole-5-carboxylic Acid, Macromolecules, 1993.11, Vol.26 No.24, 6628-6632	1-18

☒ 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
01 May, 2014 (01.05.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059677

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Marcos-Fernandez, A.E. Lozano, J. de Abajo, J.G. de la Campa, Novel aromatic polyamides with 1,3-benzoxazole groups in the main chain. 1. Polymers derived from 2-(4-carboxyphenyl) benzoxazole-5- and 6-carboxylic acids. Synthesis and characterization, Polymer, 2001.09, Vol.42 No.19, 7933-7941	1-18
A	JP 2006-282814 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G63/685 (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（I P C））

Int.Cl. C08G63/00-63/91

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	H. R. Kricheldorf, S. A. Thomsen, New polymer syntheses, 57. Thermotropic polyesters based on 2-(4-carboxyphenyl)benzoxazole-5-carboxylic acid, Makromol. Chem., 1992.09, Vol.193 No.9, 2467-2476	1-18
A	H. R. Kricheldorf and S. A. Thomsen, New Polymer Syntheses. 60. Thermostable Polymers of 2-(Hydroxyaryl)benzoxazole-5-Carboxylic Acids, J. Polym. Chem. Part A, 1991.11, Vol.29 No.12, 1751-1757	1-18

☒ 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

0 1 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

岡▲崎▼ 忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 5 1 5

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
A	H. R. Kricheldorf and S. A. Thomsen, Whiskers. 4. Copolyesters of 4-Hydroxybenzoic Acid and 2-(4'-Hydroxyphenyl)benzoxazole-5-carboxylic Acid, Macromolecules, 1993. 11, Vol. 26 No. 24, 6628-6632	1-18
A	Marcos-Fernandez, A. E. Lozano, J. de Abajo, J. G. de la Campa, Novel aromatic polyamides with 1,3-benzoxazole groups in the main chain. 1. Polymers derived from 2-(4-carboxyphenyl)benzoxazole-5- and 6-carboxylic acids. Synthesis and characterization, Polymer, 2001. 09, Vol. 42 No. 19, 7933-7941	1-18
A	JP 2006-282814 A (住友ベークライト株式会社) 2006. 10. 19, 文献全体 (ファミリーなし)	1-18