(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
2018年5月31日(31.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/097011 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 69/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/041152

(22) 国際出願日： 2017年11月15日(15.11.2017)

(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 2016-228315 2016年11月24日(24.11.2016) JP

(71) 出願人: ポリプラスチックス株式会社 (**POLYPLASTICS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目１８番１号 Tokyo (JP).

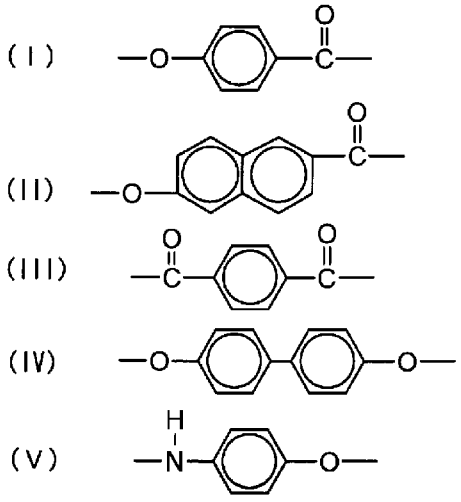
(72) 発明者: 川原 俊紀 (**KAWAHARA Toshinori**); 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 横田 俊明 (**YOKOTA Toshiaki**); 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** FULLY AROMATIC POLYESTERAMIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 全芳香族ポリエステルアミド及びその製造方法



(57) **Abstract:** Provided are a fully aromatic polyesteramide that is satisfactory in terms of low melting point and heat resistance, and a method for producing same. This fully aromatic polyesteramide: comprises constituent units (I) to (V) as essential constituent components; contains, relative to the total quantity of constituent units, 61-75 mol.% of constituent unit (I), 1-4.5 mol.% of constituent unit (II), 10.25-19 mol.% of constituent unit (III), 3.25-18 mol.% of constituent unit (IV) and 1-7 mol.% of constituent unit (V), with the total quantity of constituent units (I) to (V) being 100 mol.%; and exhibits optical anisotropy when molten.

(57) 要約：低融点化と耐熱性との両立が十分である全芳香族ポリエステルアミド及びその製造方法を提供する。本発明に係る全芳香族ポリエステルアミドは、必須の構成成分として、下記構成単位（Ｉ）～（Ｖ）からなり、全構成単位に対して、構成単位（Ｉ）を６１～７５モル%、構成単位（ＩＩ）を１～４．５モル%、構成単位（ＩＩＩ）を１０．２５～１９モル%、構成単位（ＩＶ）を３．２５～１８モル%、構成単位（Ｖ）を１～７モル%含み、構成単位（Ｉ）～（Ｖ）を合計で１００モル%含み、溶融時に光学的異方性を示す。

WO 2018/097011 A1

［続葉有］

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 全芳香族ポリエステルアミド及びその製造方法

技術分野

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

背景技術

[0002] 液晶性ポリマーは、優れた流動性、機械強度、耐熱性、耐薬品性、電気的性質等をバランス良く有するため、高機能エンジニアリングプラスチックスとして好適に広く利用されている。液晶性ポリマーとしては、全芳香族ポリエステルとともに、全芳香族ポリエステルアミドが用いられている。例えば、特許文献１には、ｐ－アミノフェノール、４－ヒドロキシ安息香酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、テレフタル酸、及びイソフタル酸を反応させて得られる芳香族ポリエステルアミドが開示されている。また、特許文献２には、ｐ－アミノフェノール、４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びテレフタル酸を反応させて得られる芳香族ポリエステルアミドが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平０２－０８６６２３号公報

特許文献2：特開平０５－１７０９０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献１に記載の全芳香族ポリエステルアミドは、耐熱性が不十分であり、特許文献２に記載の全芳香族ポリエステルアミドは、低融点化と耐熱性との両立が不十分である。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑み、低融点化と耐熱性との両立が十分である全芳香族ポリエステルアミド及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、４－ヒドロキシ安息香酸から誘導される構成単位、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸から誘導される構成単位、１，４－フェニレンジカルボン酸から誘導される構成単位、４，４’－ジヒドロキシビフェニルから誘導される構成単位、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールから誘導される構成単位からなり、各構成単位の含有量が特定の範囲である全芳香族ポリエステルアミドにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的に、本発明は、以下のものを提供する。

[0007] （１） 必須の構成成分として、下記構成単位（Ｉ）～（Ｖ）からなり、

全構成単位に対して構成単位（Ｉ）の含有量は６１～７５モル％であり、

全構成単位に対して構成単位（ＩＩ）の含有量は１～４．５モル％であり、

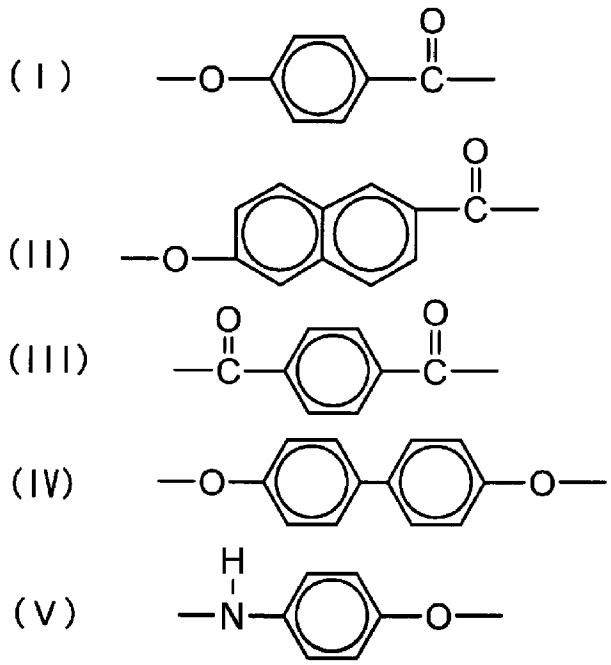
全構成単位に対して構成単位（ＩＩＩ）の含有量は１０．２５～１９モル％であり、

全構成単位に対して構成単位（ＩＶ）の含有量は３．２５～１８モル％であり、

全構成単位に対して構成単位（Ｖ）の含有量は１～７モル％であり、

全構成単位に対して構成単位（Ｉ）～（Ｖ）の合計の含有量は１００モル％である、溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミド。

[化1]



[0008] （２） 融点が３５０℃以下である（１）に記載の全芳香族ポリエステルアミド。

[0009] （３） 荷重たわみ温度が２７０℃以上である（１）又は（２）に記載の全芳香族ポリエステルアミドであって、

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

[0010] （４） 前記全芳香族ポリエステルアミドの融点より１０～３０℃高い温度、かつ、剪断速度１０００／秒における溶融粘度が５００Ｐａ・ｓ以下である（１）～（３）のいずれかに記載の全芳香族ポリエステルアミド。

[0011] （５） 構成単位（ＩＩＩ）のモル数が構成単位（ＩＶ）と構成単位（Ｖ）との合計のモル数の１～１．２倍であり、又は、構成単位（ＩＶ）と構成単位（Ｖ）との合計のモル数が構成単位（ＩＩＩ）のモル数の１～１．２倍である（１）～（４）のいずれかに記載の全芳香族ポリエステルアミド。

[0012] （６） 溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミドの製造方法であって、

前記方法は、脂肪酸金属塩の存在下、４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールを脂肪酸無水物でアシル化して、１，４－フェニレンジカルボン酸とエステル交換する工程を含み、

４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、１，４－フェニレンジカルボン酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールからなり、前記方法に用いる全モノマーに対し、

４－ヒドロキシ安息香酸の使用量が６１～７５モル％、

６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸の使用量が１～４．５モル％、

１，４－フェニレンジカルボン酸の使用量が１０．２５～１９モル％、

４，４’－ジヒドロキシビフェニルの使用量が３．２５～１８モル％、

Ｎ－アセチル－ｐ－アミノフェノールの使用量が１～７モル％、

４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、１，４－フェニレンジカルボン酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールの合計の使用量が１００モル％

であり、

前記脂肪酸無水物の使用量が、４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールの合計の水酸基当量の１．０２～１．０５倍である方法。

[0013] （７） 前記脂肪酸金属塩が酢酸金属塩であり、前記脂肪酸無水物が無水酢酸である（６）に記載の方法。

[0014] （８） １，４－フェニレンジカルボン酸のモル数が４，４’－ジヒドロキシビフェニルとＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールとの合計のモル数の１～１．２倍であり、又は、４，４’－ジヒドロキシビフェニルとＮ－アセ

チル－ｐ－アミノフェノールとの合計のモル数が１，４－フェニレンジカルボン酸のモル数の１～１．２倍である（６）又は（７）に記載の方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、特定の構成単位よりなり溶融時に光学的異方性を示す、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、低融点化と耐熱性との両立が十分である。

[0016] また、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、成形加工温度があまり高くないために、特殊な構造を持った成形機を用いずとも射出成形、押出成形、圧縮成形等が可能である。

[0017] 本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、上記の通り、成形性に優れ、かつ、様々な成形機を用いて成形可能である結果、種々の立体成形品、繊維、フィルム等に容易に加工できる。このため、本発明の全芳香族ポリエステルアミドの好適な用途である、コネクター、ＣＰＵソケット、リレースイッチ部品、ボビン、アクチュエータ、ノイズ低減フィルターケース又はＯＡ機器の加熱定着ロール等の成形品も容易に得られる。

発明を実施するための形態

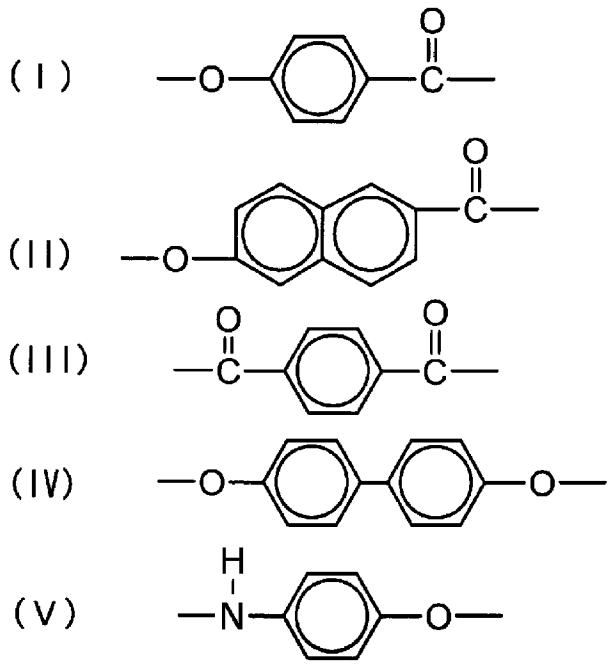
[0018] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0019] ＜全芳香族ポリエステルアミド＞

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

[0020]

[化2]



[0021] 構成単位（Ｉ）は、４－ヒドロキシ安息香酸（以下、「ＨＢＡ」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、全構成単位に対して構成単位（Ｉ）を６１～７５モル％含む。構成単位（Ｉ）の含有量が６１モル％未満であると、又は７５モル％を超えると、低融点化及び耐熱性の少なくとも一方が不十分となりやすい。低融点化と耐熱性との両立の観点から、構成単位（Ｉ）の含有量は、好ましくは６１．５～７３．５モル％、より好ましくは６２～７２モル％である。

[0022] 構成単位（ＩＩ）は、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸（以下、「ＨＮＡ」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、全構成単位に対して構成単位（ＩＩ）を１～４．５モル％含む。構成単位（ＩＩ）の含有量が１モル％未満であると、又は４．５モル％を超えると、低融点化及び耐熱性の少なくとも一方が不十分となりやすい。低融点化と耐熱性との両立の観点から、構成単位（ＩＩ）の含有量は、好ましくは２～４モル％、より好ましくは３～３．６モル％である。

[0023] 構成単位（ＩＩＩ）は、１，４－フェニレンジカルボン酸（以下、「ＴＡ」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、

全構成単位に対して構成単位（ＩＩＩ）を１０．２５～１９モル％含む。構成単位（ＩＩＩ）の含有量が１０．２５モル％未満であると、又は１９モル％を超えると、低融点化及び耐熱性の少なくとも一方が不十分となりやすい。低融点化と耐熱性との両立の観点から、構成単位（ＩＩＩ）の含有量は、好ましくは１１．５～１８．２５モル％、より好ましくは１２．５～１７．４５モル％である。

[0024] 構成単位（ＩＶ）は、４，４’－ジヒドロキシビフェニル（以下、「ＢＰ」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、全構成単位に対して構成単位（ＩＶ）を３．２５～１８モル％含む。構成単位（ＩＶ）の含有量が３．２５モル％未満であると、又は１８モル％を超えると、低融点化及び耐熱性の少なくとも一方が不十分となりやすい。低融点化と耐熱性との両立の観点から、構成単位（ＩＶ）の含有量は、好ましくは６．５～１６モル％、より好ましくは１０～１４．２５モル％である。

[0025] 構成単位（Ｖ）は、Ｎ－アセチル－ｐ－アミノフェノール（以下、「ＡＰＡＰ」ともいう。）から誘導される。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、全構成単位に対して構成単位（Ｖ）を１～７モル％含む。構成単位（Ｖ）の含有量が１モル％未満、又は７モル％を超えると、低融点化及び耐熱性の少なくとも一方が不十分となりやすい。低融点化と耐熱性との両立の観点から、構成単位（Ｖ）の含有量は、好ましくは１．５～６モル％、より好ましくは２～５モル％である。

[0026] 低融点化と耐熱性との両立の観点から、構成単位（ＩＩＩ）のモル数（以下、「モル数１Ａ」ともいう。）は、構成単位（ＩＶ）と構成単位（Ｖ）との合計のモル数（以下、「モル数２Ａ」ともいう。）の１～１．２倍であり、又は、構成単位（ＩＶ）と構成単位（Ｖ）との合計のモル数は、構成単位（ＩＩＩ）のモル数の１～１．２倍であることが好ましい。モル数１Ａは、モル数２Ａの１．０１～１．０６倍であり、又は、モル数２Ａは、モル数１Ａの１．０１～１．０６倍であることがより好ましい。モル数１Ａは、モル数２Ａの１．０２～１．０３倍であり、又は、モル数２Ａは、モル数１Ａの

１．０２～１．０３倍であることが更により好ましい。モル数１Ａは、モル数２Ａの１．０２４～１．０３０倍であり、又は、モル数２Ａは、モル数１Ａの１．０２４～１．０３０倍であることが特に好ましい。

[0027] 以上の通り、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、特定の構成単位である（Ｉ）～（Ｖ）を、全構成単位に対して特定の量含有するため、低融点化と耐熱性との両立が十分である。なお、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、全構成単位に対して構成単位（Ｉ）～（Ｖ）を合計で１００モル％含む。

[0028] 上記の耐熱性を表す指標として、荷重たわみ温度（以下、「ＤＴＵＬ」ともいう。）が挙げられる。ＤＴＵＬが、２７０℃以上であると耐熱性が高くなる傾向にあり好ましい。ＤＴＵＬは、前記全芳香族ポリエステルアミド６０質量％と、平均繊維径１１μｍ、平均繊維長７５μｍのミルドファイバー４０質量％とを、前記全芳香族ポリエステルアミドの融点＋２０℃にて溶融混練して得られるポリエステルアミド樹脂組成物の状態で測定される値であり、ＩＳＯ７５－１，２に準拠して測定することができる。低融点化と耐熱性との両立の観点から、ＤＴＵＬは、好ましくは２７１℃以上３２０℃未満、より好ましくは２７２～２８８℃である。

[0029] 次いで、本発明の全芳香族ポリエステルアミドの製造方法について説明する。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、直接重合法やエステル交換法等を用いて重合される。重合に際しては、溶融重合法、溶液重合法、スラリー重合法、固相重合法等、又はこれらの２種以上の組み合わせが用いられ、溶融重合法、又は溶融重合法と固相重合法との組み合わせが好ましく用いられる。

[0030] 本発明では、重合に際し、重合モノマーに対するアシル化剤や、酸塩化物誘導体として末端を活性化したモノマーを使用できる。アシル化剤としては、無水酢酸等の脂肪酸無水物等が挙げられる。

[0031] これらの重合に際しては種々の触媒の使用が可能であり、代表的なものとしては、ジアルキル錫酸化物、ジアリール錫酸化物、二酸化チタン、アルコ

キシチタン珪酸塩類、チタンアルコラート類、脂肪酸金属塩、BF_3の如きルイス酸塩等が挙げられ、脂肪酸金属塩が好ましい。触媒の使用量は一般にはモノマーの全質量に基づいて約０．００１～１質量％、特に約０．００３～０．２質量％が好ましい。

[0032] また、溶液重合又はスラリー重合を行う場合、溶媒としては流動パラフィン、高耐熱性合成油、不活性鉱物油等が用いられる。

[0033] 反応条件としては、例えば、反応温度２００～３８０℃、最終到達圧力０．１～７６０Ｔｏｒｒ（即ち、１３～１０１，０８０Ｐａ）である。特に溶融反応では、例えば、反応温度２６０～３８０℃、好ましくは３００～３６０℃、最終到達圧力１～１００Ｔｏｒｒ（即ち、１３３～１３，３００Ｐａ）、好ましくは１～５０Ｔｏｒｒ（即ち、１３３～６，６７０Ｐａ）である。

[0034] 反応は、全原料モノマー（ＨＢＡ、ＨＮＡ、ＴＡ、ＢＰ、及びＡＰＡＰ）、アシル化剤、及び触媒を同一反応容器に仕込んで反応を開始させることもできるし（一段方式）、原料モノマーＨＢＡ、ＨＮＡ、ＢＰ、及びＡＰＡＰの水酸基をアシル化剤によりアシル化させた後、ＴＡのカルボキシル基と反応させることもできる（二段方式）。

[0035] 溶融重合は、反応系内が所定温度に達した後、減圧を開始して所定の減圧度にして行う。撹拌機のトルクが所定値に達した後、不活性ガスを導入し、減圧状態から常圧を経て、所定の加圧状態にして反応系から全芳香族ポリエステルアミドを排出する。

[0036] 上記重合方法により製造された全芳香族ポリエステルアミドは、更に常圧又は減圧、不活性ガス中で加熱する固相重合により分子量の増加を図ることができる。固相重合反応の好ましい条件は、反応温度２３０～３５０℃、好ましくは２６０～３３０℃、最終到達圧力１０～７６０Ｔｏｒｒ（即ち、１，３３０～１０１，０８０Ｐａ）である。

[0037] 本発明の全芳香族ポリエステルアミドの製造方法は、脂肪酸金属塩の存在下、４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、４，４’

－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールを脂肪酸無水物でアシル化して、１，４－フェニレンジカルボン酸とエステル交換する工程を含むことが好ましく、

４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、１，４－フェニレンジカルボン酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールからなり、前記方法に用いる全モノマーに対し、

４－ヒドロキシ安息香酸の使用量が６１～７５モル％、低融点化と耐熱性との両立の観点から、好ましくは６１．５～７３．５モル％、より好ましくは６２～７２モル％、

６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸の使用量が１～４．５モル％、低融点化と耐熱性との両立の観点から、好ましくは２～４モル％、より好ましくは３～３．６モル％、

１，４－フェニレンジカルボン酸の使用量が１０．２５～１９モル％、低融点化と耐熱性との両立の観点から、好ましくは１１．５～１８．２５モル％、より好ましくは１２．５～１７．４５モル％、

４，４’－ジヒドロキシビフェニルの使用量が３．２５～１８モル％、低融点化と耐熱性との両立の観点から、好ましくは６．５～１６モル％、より好ましくは１０～１４．２５モル％、

Ｎ－アセチル－ｐ－アミノフェノールの使用量が１～７モル％、低融点化と耐熱性との両立の観点から、好ましくは１．５～６モル％、より好ましくは２～５モル％、

４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、１，４－フェニレンジカルボン酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールの合計の使用量が１００モル％

であることが好ましく、

前記脂肪酸無水物の使用量は、４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル

－ｐ－アミノフェノールの合計の水酸基当量の１．０２～１．０５倍であることが好ましい。上記脂肪酸金属塩が酢酸金属塩であり、上記脂肪酸無水物が無水酢酸であることがより好ましい。また、１，４－フェニレンジカルボン酸のモル数（以下、「モル数１Ｂ」ともいう。）は、４，４’－ジヒドロキシビフェニルとＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールとの合計のモル数（以下、「モル数２Ｂ」ともいう。）の１～１．２倍であり、又は、４，４’－ジヒドロキシビフェニルとＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールとの合計のモル数は、１，４－フェニレンジカルボン酸のモル数の１～１．２倍であることがより好ましい。モル数１Ｂは、モル数２Ｂの１．０１～１．０６倍であり、又は、モル数２Ｂは、モル数１Ｂの１．０１～１．０６倍であることが更により好ましい。モル数１Ｂは、モル数２Ｂの１．０２～１．０３倍であり、又は、モル数２Ｂは、モル数１Ｂの１．０２～１．０３倍であることが一層更により好ましい。モル数１Ｂは、モル数２Ｂの１．０２４～１．０３０倍であり、又は、モル数２Ｂは、モル数１Ｂの１．０２４～１．０３０倍であることが特に好ましい。

[0038] 次いで、全芳香族ポリエステルアミドの性質について説明する。本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、溶融時に光学的異方性を示す。溶融時に光学的異方性を示すことは、本発明の全芳香族ポリエステルアミドが液晶性ポリマーであることを意味する。

[0039] 本発明において、全芳香族ポリエステルアミドが液晶性ポリマーであることは、全芳香族ポリエステルアミドが熱安定性と易加工性を併せ持つ上で不可欠な要素である。上記構成単位（Ｉ）～（Ｖ）から構成される全芳香族ポリエステルアミドは、構成成分及びポリマー中のシーケンス分布によっては、異方性溶融相を形成しないものも存在するが、本発明のポリマーは溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミドに限られる。

[0040] 溶融異方性の性質は直交偏光子を利用した慣用の偏光検査方法により確認することができる。より具体的には溶融異方性の確認は、オリンパス社製偏光顕微鏡を使用しリンカム社製ホットステージにのせた試料を溶融し、窒素

雰囲気下で１５０倍の倍率で観察することにより実施できる。液晶性ポリマーは光学的に異方性であり、直交偏光子間に挿入したとき光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、例えば溶融静止液状態であっても偏光は透過する。

[0041] ネマチックな液晶性ポリマーは融点以上で著しく粘性低下を生じるので、一般的に融点又はそれ以上の温度で液晶性を示すことが加工性の指標となる。融点は、でき得る限り高い方が耐熱性の観点からは好ましいが、ポリマーの溶融加工時の熱劣化や成形機の加熱能力等を考慮すると、３５０℃以下であることが好ましい目安となる。なお、より好ましくは３２０～３５０℃であり、更により好ましくは３４４～３４９℃である。

[0042] 本発明の全芳香族ポリエステルアミドの融点より１０～３０℃高い温度、かつ、剪断速度１０００／秒における前記全芳香族ポリエステルアミドの溶融粘度は、好ましくは５００Ｐａ・ｓ以下であり、より好ましくは０．５～３００Ｐａ・ｓであり、更により好ましくは１～１００Ｐａ・ｓである。上記溶融粘度が上記範囲内であると、前記全芳香族ポリエステルアミドそのもの、又は、前記全芳香族ポリエステルアミドを含有する組成物は、その成形時において、流動性が確保されやすく、充填圧力が過度になりにくい。なお、本明細書において、溶融粘度とは、ＩＳＯ１１４４３に準拠して測定した溶融粘度をいう。

[0043] 上記の耐熱性を表す指標として、融点とＤＴＵＬとの差も挙げられる。この差が、８５℃以下であると耐熱性が高くなる傾向にあり好ましい。低融点化と耐熱性との両立の観点から、上記差は、好ましくは０℃超７９℃以下（例えば、５０℃以上７９℃以下）、より好ましくは６１～７５℃である。

[0044] ＜ポリエステルアミド樹脂組成物＞

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

[0045] 本発明のポリエステルアミド樹脂組成物に配合される、無機充填剤としては、繊維状、粒状、板状のものがある。

[0046] 繊維状無機充填剤としてはガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、ウォラストナイトの如き珪酸塩の繊維、硫酸マグネシウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物等の無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。

[0047] また、粉粒状無機充填剤としてはカーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、クレー、硅藻土、ウォラストナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。

[0048] また、板状無機充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、タルク、各種の金属箔等が挙げられる。

[0049] 有機充填剤の例を示せば芳香族ポリエステル繊維、液晶性ポリマー繊維、芳香族ポリアミド、ポリイミド繊維等の耐熱性高強度合成繊維等である。

[0050] これらの無機及び有機充填剤は一種又は二種以上併用することができる。繊維状無機充填剤と粒状又は板状無機充填剤との併用は、機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。特に好ましくは、繊維状充填剤としてガラス繊維、板状充填剤としてマイカ及びタルクであり、その配合量は、全芳香族ポリエステルアミド１００質量部に対して１２０質量部以下、好ましくは２０～８０質量部である。ガラス繊維をマイカ又はタルクと組み合わせることで、ポリエステルアミド樹脂組成物は、熱変形温度、機械的物性等の向上が特に顕著である。

[0051] これらの充填剤の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することができる。

[0052] 本発明のポリエステルアミド樹脂組成物は、上述の通り、必須成分として、本発明の全芳香族ポリエステルアミド、無機又は有機充填剤を含むが、本発明の効果を害さない範囲であれば、その他の成分が含まれていてもよい。ここで、その他の成分とは、どのような成分であってもよく、例えば、その他の樹脂、酸化防止剤、安定剤、顔料、結晶核剤等の添加剤を挙げることができる。

[0053] また、本発明のポリエステルアミド樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法で、ポリエステルアミド樹脂組成物を調製することができる。

[0054] ＜ポリエステルアミド成形品＞

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

[0055] 本発明の全芳香族ポリエステルアミド等を成形してなるポリエステルアミド成形品は、耐熱性、靭性に優れる。また、本発明のポリエステルアミド樹脂組成物を成形してなるポリエステルアミド成形品は、耐熱性、靭性に優れるとともに、無機又は有機充填剤を含むため、機械的強度等が更に改善される。

[0056] また、本発明の全芳香族ポリエステルアミド、ポリエステルアミド樹脂組成物は、成形性に優れるため、容易に所望の形状のポリエステルアミド成形品が得られる。

[0057] 以上のような性質を有する本発明のポリエステルアミド成形品の好ましい用途としては、コネクター、ＣＰＵソケット、リレースイッチ部品、ボビン、アクチュエータ、ノイズ低減フィルターケース又はＯＡ機器の加熱定着ロール等が挙げられる。

実施例

[0058] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0059] ＜実施例１＞

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

（Ｉ）４－ヒドロキシ安息香酸１０．４１モル（６２モル％）（ＨＢＡ）

（ＩＩ）６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸０．６１モル（３．６モル％）（ＨＮＡ）

（ＩＩＩ）テレフタル酸２．９３モル（１７．４５モル％）（ＴＡ）

（ＩＶ）４，４’－ジヒドロキシビフェニル２．０１モル（１１．９５モル％）（ＢＰ）

（Ｖ）Ｎ－アセチル－ｐ－アミノフェノール０．８４モル（５モル％）（ＡＰＡＰ）

酢酸カリウム触媒５０ｐｐｍ

無水酢酸１６６９ｇ（ＨＢＡとＨＮＡとＢＰとＡＰＡＰとの合計の水酸基当量の１．０３倍）

原料を仕込んだ後、反応系の温度を１４０℃に上げ、１４０℃で１時間反応させた。その後、更に３６０℃まで５．５時間かけて昇温し、そこから２０分かけて１０Ｔｏｒｒ（即ち１３３０Ｐａ）まで減圧にして、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら溶融重合を行った。撹拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出した。

[0060] ＜評価＞

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

[0061] ［融点］

ＤＳＣ（ＴＡインスツルメント社製）にて、ポリマーを室温から２０℃／分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度（Ｔｍ１）の観測後、（Ｔｍ１＋４０）℃の温度で２分間保持した後、２０℃／分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度、２０℃／分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピークの温度を測定した。

[0062] ［ＤＴＵＬ］

ポリマー６０質量％とガラス繊維（セントラル硝子（株）製ＥＦＨ７５－０１、ミルドファイバー、平均繊維径１１μｍ、平均繊維長７５μｍ）４０質量％を二軸押出機（（株）日本製鋼所製ＴＥＸ３０α型）を用いて、ポリマーの融点＋２０℃のシリンダー温度にて溶融混練し、ポリエステルアミド樹脂組成物ペレットを得た。

上記ポリエステルアミド樹脂組成物ペレットを、成形機（住友重機械工業（株）製「ＳＥ１００ＤＵ」）を用いて、以下の成形条件で成形し、測定用試験片（４ｍｍ×１０ｍｍ×８０ｍｍ）を得た。この試験片を用いて、ＩＳＯ７５－１，２に準拠した方法で荷重たわみ温度を測定した。なお、曲げ応力としては、１．８ＭＰａを用いた。結果を表１に示す。

〔成形条件〕

シリンダー温度：ポリマーの融点＋１５℃

金型温度：８０℃

背圧：２ＭＰａ

射出速度：３３ｍｍ／ｓｅｃ

[0063] ［溶融粘度］

（株）東洋精機製作所製キャピログラフ１Ｂ型を使用し、液晶性ポリマーの融点よりも１０～３０℃高い温度で、内径１ｍｍ、長さ２０ｍｍのオリフィスを用いて、剪断速度１０００／秒で、ＩＳＯ１１４４３に準拠して、液晶性ポリマーの溶融粘度を測定した。なお、測定温度は、実施例１～６、並びに比較例１、２、及び４については３６０℃、比較例３については３７０℃、比較例５及び６については３８０℃であった。

[0064] ［製造性］

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

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

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

[0065] ＜実施例２～６、比較例１～１０＞

原料モノマーの種類、仕込み比率（モル％）を表１及び２に示す通りとした以外は、実施例１と同様にしてポリマーを得た。また、実施例１と同様の評価を行った。評価結果を表１及び２に示す。

[0066] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
HBA（モル%）	62	62	64	64	68	72
HNA（モル%）	3.6	3.6	3	3	3	3.5
TA（モル%）	17.45	17.45	16.75	16.75	14.75	12.5
BP（モル%）	11.95	11.95	11.25	14.25	12.25	10
APAP（モル%）	5	5	5	2	2	2
合計（モル%）	100	100	100	100	100	100
融点（℃）	344	347	349	345	346	347
DTUL（℃）	272	274	288	281	282	272
融点－DTUL（℃）	72	74	61	64	64	75
最終重合温度（℃）	360	350	360	360	360	360
酢酸カリウム量（ppm）	50	150	50	50	50	50
溶融粘度の測定温度（℃）	360	360	360	360	360	360
溶融粘度（Pa･sec）	19	20	19	15	19	18
製造性	〇	〇	〇	〇	〇	〇

[0067]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
HBA(モル%)	60	60	60	63	60.2	50	72	72	80	68
HNA(モル%)	5	5	3.5	5	3.4	2.5	3	0	2	3
TA(モル%)	17.5	17.5	18.25	16	18.2	23.75	12.75	14.25	9.25	14.75
BP(モル%)	12.5	12.5	13.25	11	13.2	18.75	12.25	11.75	6.75	2.25
APAP(モル%)	5	5	5	5	5	5	0	2	2	12
合計(モル%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
融点(℃)	335	343	359	336	362	365	−	−	−	−
DTUL(℃)	258	264	275	260	278	280	−	−	−	−
融点ーDTUL(℃)	77	80	84	76	84	85	−	−	−	−
最終重合温度(℃)	340	350	350	360	360	360	360	360	360	360
酢酸カリウム量(ppm)	50	150	150	75	75	50	50	50	50	50
溶融粘度の測定温度(℃)	360	360	370	360	380	380	−	−	−	−
溶融粘度(Pa・sec)	18	58	37	25	76	61	−	−	−	−
製造性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

請求の範囲

[請求項1] 必須の構成成分として、下記構成単位（Ｉ）～（Ｖ）からなり、

全構成単位に対して構成単位（Ｉ）の含有量は６１～７５モル％であり、

全構成単位に対して構成単位（ＩＩ）の含有量は１～４．５モル％であり、

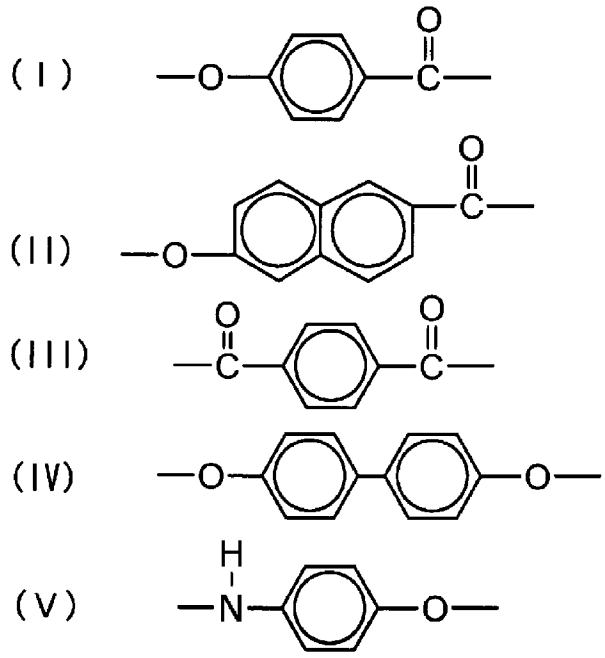
全構成単位に対して構成単位（ＩＩＩ）の含有量は１０．２５～１９モル％であり、

全構成単位に対して構成単位（ＩＶ）の含有量は３．２５～１８モル％であり、

全構成単位に対して構成単位（Ｖ）の含有量は１～７モル％であり、

全構成単位に対して構成単位（Ｉ）～（Ｖ）の合計の含有量は１００モル％である、溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミド。

[化1]



[請求項2] 融点が３５０℃以下である請求項１に記載の全芳香族ポリエステル

アミド。

[請求項3] 荷重たわみ温度が２７０℃以上である請求項１又は２に記載の全芳香族ポリエステルアミドであって、

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

[請求項4] 前記全芳香族ポリエステルアミドの融点より１０～３０℃高い温度、かつ、剪断速度１０００／秒における溶融粘度が５００Ｐａ・ｓ以下である請求項１～３のいずれかに記載の全芳香族ポリエステルアミド。

[請求項5] 構成単位（ＩＩＩ）のモル数が構成単位（ＩＶ）と構成単位（Ｖ）との合計のモル数の１～１．２倍であり、又は、構成単位（ＩＶ）と構成単位（Ｖ）との合計のモル数が構成単位（ＩＩＩ）のモル数の１～１．２倍である請求項１～４のいずれかに記載の全芳香族ポリエステルアミド。

[請求項6] 溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミドの製造方法であって、

前記方法は、脂肪酸金属塩の存在下、４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールを脂肪酸無水物でアシル化して、１，４－フェニレンジカルボン酸とエステル交換する工程を含み、

４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、１，４－フェニレンジカルボン酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールからなり、前記方法に用いる全モノマーに対し、

４－ヒドロキシ安息香酸の使用量が６１～７５モル％、

６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸の使用量が１～４．５モル％、

１，４－フェニレンジカルボン酸の使用量が１０．２５～１９モル％、

４，４’－ジヒドロキシビフェニルの使用量が３．２５～１８モル％、

Ｎ－アセチル－ｐ－アミノフェノールの使用量が１～７モル％、

４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、１，４－フェニレンジカルボン酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールの合計の使用量が１００モル％

であり、

前記脂肪酸無水物の使用量が、４－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、及びＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールの合計の水酸基当量の１．０２～１．０５倍である方法。

[請求項7] 前記脂肪酸金属塩が酢酸金属塩であり、前記脂肪酸無水物が無水酢酸である請求項６に記載の方法。

[請求項8] １，４－フェニレンジカルボン酸のモル数が４，４’－ジヒドロキシビフェニルとＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールとの合計のモル数の１～１．２倍であり、又は、４，４’－ジヒドロキシビフェニルとＮ－アセチル－ｐ－アミノフェノールとの合計のモル数が１，４－フェニレンジカルボン酸のモル数の１～１．２倍である請求項６又は７に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/041152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G69/44(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08G69/00-69/50, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-249647 A (UENO SEIYAKU OYO KENKYUSHO KK) 06 September 2002, claims, paragraphs [0022]-[0026], [0036]-[0049], tables 1-4 & US 2003/0008979 A1, claims, paragraphs [0047]-[0054], [0070]-[0107], tables 1-4	1-8

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 December 2017	16 January 2018

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/041152

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-525499 A (TICONA LLC) 29 September 2014, claims, paragraphs [0068], [0076]-[0086], [0090]-[0175], tables 1-11 & US 2013/0048908 A1, claims, paragraphs [0079], [0094]-[0097], [0101]-[0165] & WO 2013/032977 A1	1-8
A	JP 11-199761 A (POLYPLASTICS CO.) 27 July 1999, entire text & WO 1999/024511 A1	1-8
A	WO 2006/025538 A1 (POLYPLASTICS CO.) 09 March 2006, entire text & US 2008/0139754 A1, entire text & EP 1792942 A1	1-8
A	US 5962122 A (HOECHST CELANESE CORPORATION) 05 October 1999, entire text & WO 1997/019984 A1	1-8
A	JP 2013-517347 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 16 May 2013,entire text & US 2013/0137845 A1, entire text & WO 2011/087263 A2 & EP 2524955 A2	1-8
A	JP 2004-323705 A (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 18 November 2004, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-238198 A (UENO SEIYAKU OYO KENKYUSHO KK) 23 August 2002, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-511513 A (DU PONT) 16 April 2002, entire text & US 6294618 B1, entire text & WO 1999/052978 A1 & EP 1068264 A1	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４１１５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G69/44(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G69/00 - 69/50, C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2002-249647 A（株式会社上野製薬応用研究所）2002.09.06, 特許請求の範囲，段落［００２２］－［００２６］，［００３６］－［００４９］，［表１］－［表４］ & US 2003/0008979 A1, 特許請求の範囲，段落［００４７］－［００５４］，［００７０］－［０１０７］，［ＴＡＢＬＥ１］－［ＴＡＢＬＥ４］	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

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

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

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

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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２１．１２．２０１７	１６．０１．２０１８

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　５５７９
松浦　裕介
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2014-525499 A（ティコナ・エルエルシー）2014.09.29, 特許請求の範囲，段落［００６８］，［００７６］－［００８６］， ［００９０］－［０１７５］，［表１］－［表１１］ & US 2013/0048908 A1，特許請求の範囲，段落［００７９］， ［００９４］－［００９７］，［０１０１］－［０１６５］ & WO 2013/032977 A1	1-8
A	JP 11-199761 A（ポリプラスチックス株式会社）1999.07.27，全文 & WO 1999/024511 A1	1-8
A	WO 2006/025538 A1（ポリプラスチックス株式会社）2006.03.09, 全文 & US 2008/0139754 A1，全文 & EP 1792942 A1	1-8
A	US 5962122 A（HOECHST CELANESE CORPORATION）1999.10.05，全文 & WO 1997/019984 A1	1-8
A	JP 2013-517347 A（三星精密化学株式会社）2013.05.16，全文 & US 2013/0137845 A1，全文 & WO 2011/087263 A2 & EP 2524955 A2	1-8
A	JP 2004-323705 A（住友化学工業株式会社）2004.11.18，全文 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2002-238198 A（株式会社上野製薬応用研究所）2002.08.23, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2002-511513 A （イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 2002.04.16，全文 & US 6294618 B1，全文 & WO 1999/052978 A1 & EP 1068264 A1	1-8