

(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
2025年4月17日(17.04.2025)



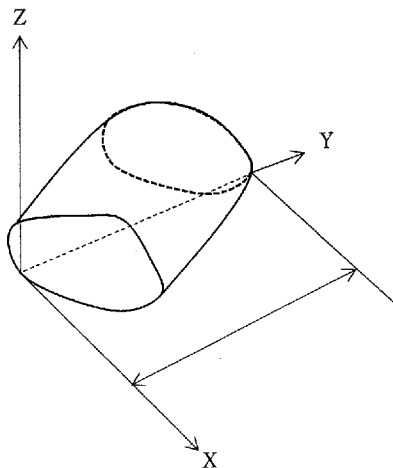
(10) 国際公開番号

WO 2025/079600 A1

- (51) 国際特許分類:
B29B 9/02 (2006.01) *C08G 63/00* (2006.01)
B29B 17/00 (2006.01) *D01F 6/84* (2006.01)
B29B 17/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/036077
- (22) 国際出願日: 2024年10月9日(09.10.2024)
- (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 2023-177123 2023年10月12日(12.10.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 (JP).
- (72) 発明者: 中山 和之 (NAKAYAMA, Kazuhisa); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 (JP). 辻本 拓哉 (TSUJIMOTO, Takuya); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 (JP). 片山 隆 (KATAYAMA, Takashi); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 (JP).
- (74) 代理人: 杉本 修司, 外 (SUGIMOTO, Shuji et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番2号 肥後橋ニッタイビル 野田・杉本特許事務所 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: LIQUID CRYSTAL POLYESTER CHIP-SHAPED ARTICLE, RECYCLED LIQUID CRYSTAL POLYESTER MOLDED BODY, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 液晶ポリエステルチップ状物、リサイクル液晶ポリエステル成形体、およびそれらの製造方法



(57) Abstract: Provided is a liquid crystal polyester chip-shaped article containing a recovered liquid crystal polyester molded body as at least part of a raw material. This liquid crystal polyester chip-shaped article is a chip-shaped article containing a recovered liquid crystal polyester molded body as a raw material, and having a bulk density of 0.15-1.20 g/mL, wherein the average value of the maximum length of the chip-shaped article is 3-30 mm.

(57) 要約: 回収された液晶ポリエステル成形体を少なくとも一部の原料として含む液晶ポリエステルチップ状物を提供する。前記液晶ポリエステルチップ状物は、回収された液晶ポリエステル成形体を原料として含むチップ状物であって、嵩密度が0.15～1.20 g/mLであり、チップ状物の最大の長さの平均値が3～30 mmである。

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：

液晶ポリエステルチップ状物、リサイクル液晶ポリエステル成形体、およびそれらの製造方法

関連出願

[0001] 本願は、日本国で2023年10月12日に出願した特願2023-177123の優先権を主張するものであり、その全体を参照により本出願の一部をなすものとして引用する。

技術分野

[0002] 本発明は、回収された液晶ポリエステル成形体を少なくとも一部の原料として用いて形成された液晶ポリエステルチップ状物およびその製造方法に関し、さらに前記液晶ポリエステルチップ状物から形成されたりサイクル液晶ポリエステル成形体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 近年、環境に対する負荷の小さい製品およびその製造方法の開発が社会から求められている。例えば繊維業界においても、ポリエステルやナイロンのような市販の衣料用繊維製品を回収し、リサイクルすることが勧められている。一方、高強度、高耐熱性、高耐薬品性の高機能繊維においては、回収してもリサイクルが難しく、実質的にリサイクルが進んでいないのが現状である。

[0004] 高機能繊維のリサイクルに関する技術としては、例えば、特許文献1（特開2004-100066号公報）には、使用済みの耐熱性高機能糸製品を洗浄・解砕処理し、得られた綿状物から不織布を形成する使用済みの耐熱性高機能糸製品の再利用方法が開示されている。

[0005] また、特許文献2（特開2005-105491号公報）には、使用済み高機能繊維製品をリサイクルして得られる短繊維を5～95質量%使用して得られるリサイクル紡績糸が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-100066号公報

特許文献2：特開2005-105491号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1および2では、いずれも使用済みの繊維に由来する繊維形状をそのまま利用するものであり、繊維を再度成形して加工するといった技術思想は存在しておらず、繊維をリサイクルすることの自由度が高いとは言えないものであった。

[0008] 従って本発明の目的は、回収された液晶ポリエステル成形体を原料として用いて形成された液晶ポリエステルチップ状物およびその製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、前記液晶ポリエステルチップ状物から形成されたりリサイクル液晶ポリエステル成形体およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記した従来技術の問題点を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、回収された液晶ポリエステル成形体を原材料として再生するに当たり、押出機で溶融成形する場合にその形態によって、押出機へフィードするときのフィード性、押出機スクリュへの噛み込み性、押出機内での溶融混練性等に影響が生じ、単に回収された液晶ポリエステル成形体を原材料に用いただけではリサイクルが困難な場合もあることを新たな課題として見出した。そして、さらに研究を行った結果、回収された液晶ポリエステル成形体から形成されたチップ状物が、嵩密度0.15～1.20g/mL、および最大の長さの平均値3～30mmを有する場合、押出機のスクリュを空回りさせずにチップ状物をシリンダの混練部へ輸送できるだけでなく、当該チップ

状物から形成された再生品は、高品質のリサイクル液晶ポリエステル成形体となることを見出し、本発明の完成に至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下の態様で構成されうる。

〔態様1〕

回収された液晶ポリエステル成形体を原料として含むチップ状物であって、嵩密度が $0.15 \sim 1.20 \text{ g/mL}$ （好ましくは $0.30 \sim 1.15 \text{ g/mL}$ 、より好ましくは $0.55 \sim 1.10 \text{ g/mL}$ 、さらに好ましくは $0.65 \sim 1.08 \text{ g/mL}$ 、最も好ましくは $0.85 \sim 1.05 \text{ g/mL}$ ）であり、チップ状物の最大の長さの平均値が $3 \sim 30 \text{ mm}$ （好ましくは $3.5 \sim 20 \text{ mm}$ 、より好ましくは $5 \sim 15 \text{ mm}$ ）である、液晶ポリエステルチップ状物。

〔態様2〕

態様1に記載の液晶ポリエステルチップ状物であって、液晶ポリエステルのケトン結合量が $0.050 \text{ mol\%}$ 以下（好ましくは $0.045 \text{ mol\%}$ 以下、より好ましくは $0.040 \text{ mol\%}$ 以下）である、液晶ポリエステルチップ状物。

〔態様3〕

態様1または2に記載の液晶ポリエステルチップ状物であって、液晶ポリエステルの全カルボキシ末端量が 20 meq/kg 以下（好ましくは 15 meq/kg 以下、より好ましくは 10 meq/kg 以下）である、液晶ポリエステルチップ状物。

〔態様4〕

態様1～3のいずれか一態様に記載の液晶ポリエステルチップ状物であって、液晶ポリエステルの全片末端量が、 $2 \sim 100 \text{ meq/kg}$ （好ましくは $3 \sim 100 \text{ meq/kg}$ 、より好ましくは $5 \sim 100$ 、さらに好ましくは $10 \sim 100 \text{ meq/kg}$ 、さらにより好ましくは $20 \sim 100 \text{ meq/kg}$ 、特に好ましくは $50 \sim 100 \text{ meq/kg}$ 、より特に好ましくは $55 \sim 99 \text{ meq/kg}$ 、より特に好ましくは $60 \sim 85 \text{ meq/kg}$ ）である、

液晶ポリエステルチップ状物。

〔態様5〕

液晶ポリエステルチップ状物の製造方法であって、
回収した液晶ポリエステル成形体を原料成形体として準備する工程と、
前記原料成形体、または必要に応じて前記原料成形体が切断もしくは粉砕された予備成形体を一体化処理して統合体を形成する一体化工程と、
前記統合体を切断し、嵩密度が0.15～1.20 g/mL（好ましくは0.30～1.15 g/mL、より好ましくは0.55～1.10 g/mL、さらに好ましくは0.65～1.08 g/mL、最も好ましくは0.85～1.05 g/mL）であり、チップ状物の最大の長さの平均値が3～30 mm（好ましくは3.5～20 mm、より好ましくは5～15 mm）であるチップ状物を製造する切断工程と、
を少なくとも備える、製造方法。

〔態様6〕

態様5に記載の液晶ポリエステルチップ状物の製造方法であって、一体化工程が、熱成形により行われる、製造方法。

〔態様7〕

態様5または6に記載の液晶ポリエステルチップ状物の製造方法であって、一体化工程において、脱気処理が行われる、製造方法。

〔態様8〕

原料として、少なくとも態様1～4のいずれか一態様に記載の液晶ポリエステルチップ状物を含む、リサイクル液晶ポリエステル成形体。

〔態様9〕

態様8に記載のリサイクル液晶ポリエステル成形体であって、リサイクル液晶ポリエステル繊維構造体である、リサイクル液晶ポリエステル成形体。

〔態様10〕

態様9に記載のリサイクル液晶ポリエステル成形体であって、単繊維繊維度が50 d t e x以下（好ましくは15 d t e x以下、より好ましくは10 d

t e x 以下、さらに好ましくは 7 d t e x 以下) のリサイクル液晶ポリエステル繊維を含む、リサイクル液晶ポリエステル成形体。

〔態様 1 1〕

原料として、少なくとも態様 1 ～ 4 のいずれか一態様に記載の液晶ポリエステルチップ状物を用意する工程と、

前記液晶ポリエステルチップ状物を溶融押出する工程とを備える、リサイクル液晶ポリエステル成形体の製造方法。

[0011] 本明細書で使用される場合、単数形、「a」、「an」及び「the」は、内容が明確にそうでないことを示さない限り、「at least one」を含む複数形を含むことを意図している。本明細書で使用される場合、用語「および／または」、「少なくとも 1」、「および「1 以上」は、関連する列挙された項目の任意の及び全ての組合せを含む。

[0012] なお、請求の範囲および／または明細書および／または図面に開示された少なくとも 2 つの構成要素のどのような組み合わせも、本発明に含まれる。特に、請求の範囲に記載された請求項の 2 つ以上のどのような組み合わせも本発明に含まれる。

発明の効果

[0013] 本発明では、回収された液晶ポリエステル成形体を原料として含む場合であっても、特定の嵩密度および寸法を有するチップ状物とすることにより、押出機にてチップ状物を効率よく溶融混練することが可能となり、再生された各種成形体（例えば、リサイクル液晶ポリエステル繊維）を得ることが可能である。

図面の簡単な説明

[0014] この発明は、添付の図面を参考にした以下の好適な実施例の説明から、より明瞭に理解されるであろう。しかしながら、実施例および図面は単なる図示および説明のためのものであり、この発明の範囲を定めるために利用されるべきものではない。この発明の範囲は添付の請求の範囲によって定まる。

[0015] [図1]一態様のチップ状物の最大の長さを測定する方法を説明するための概略

斜視図である。

[図2]一態様のチップ状物の最大の長さを測定する方法を説明するための概略斜視図である。

[図3]実施例1で得られたチップ状物の写真である。

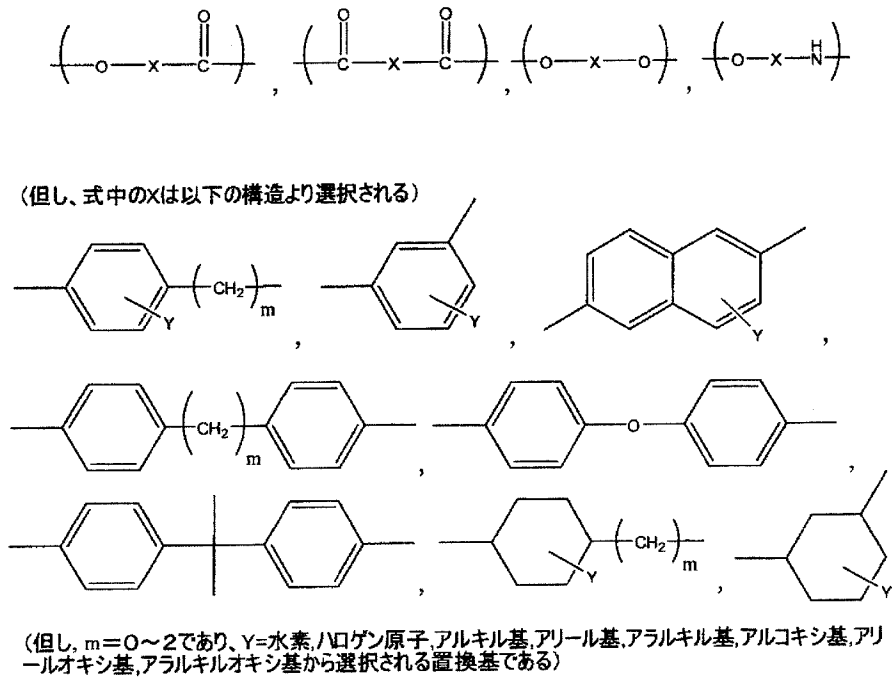
発明を実施するための形態

[0016] [液晶ポリエステル]

液晶ポリエステルチップ状物を構成している液晶ポリエステルは、熔融相において光学的異方性（液晶性）を示すポリエステルであり、例えば試料をホットステージに載せ窒素雰囲気下で加熱し、試料の透過光を偏光顕微鏡で観察することにより認定できる。液晶ポリエステルは、主鎖に芳香族基を含む構成単位で主として構成され、各構成単位間の結合が主としてエステル結合で構成されるポリエステルであってもよいが、全ての構成単位が主鎖に芳香族基を含む全芳香族液晶ポリエステルであることが好ましい。液晶ポリエステルとしては、例えば芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸等に由来する構成単位からなり、本発明の効果を損なわない限り、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位は、その化学的構成については特に限定されるものではない。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、液晶ポリエステルは、芳香族ジアミン、芳香族ヒドロシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸に由来する構成単位を含む液晶ポリエステルアミドであってもよい。例えば、好ましい構成単位としては、表1に示す例が挙げられる。

[0017]

[表1]

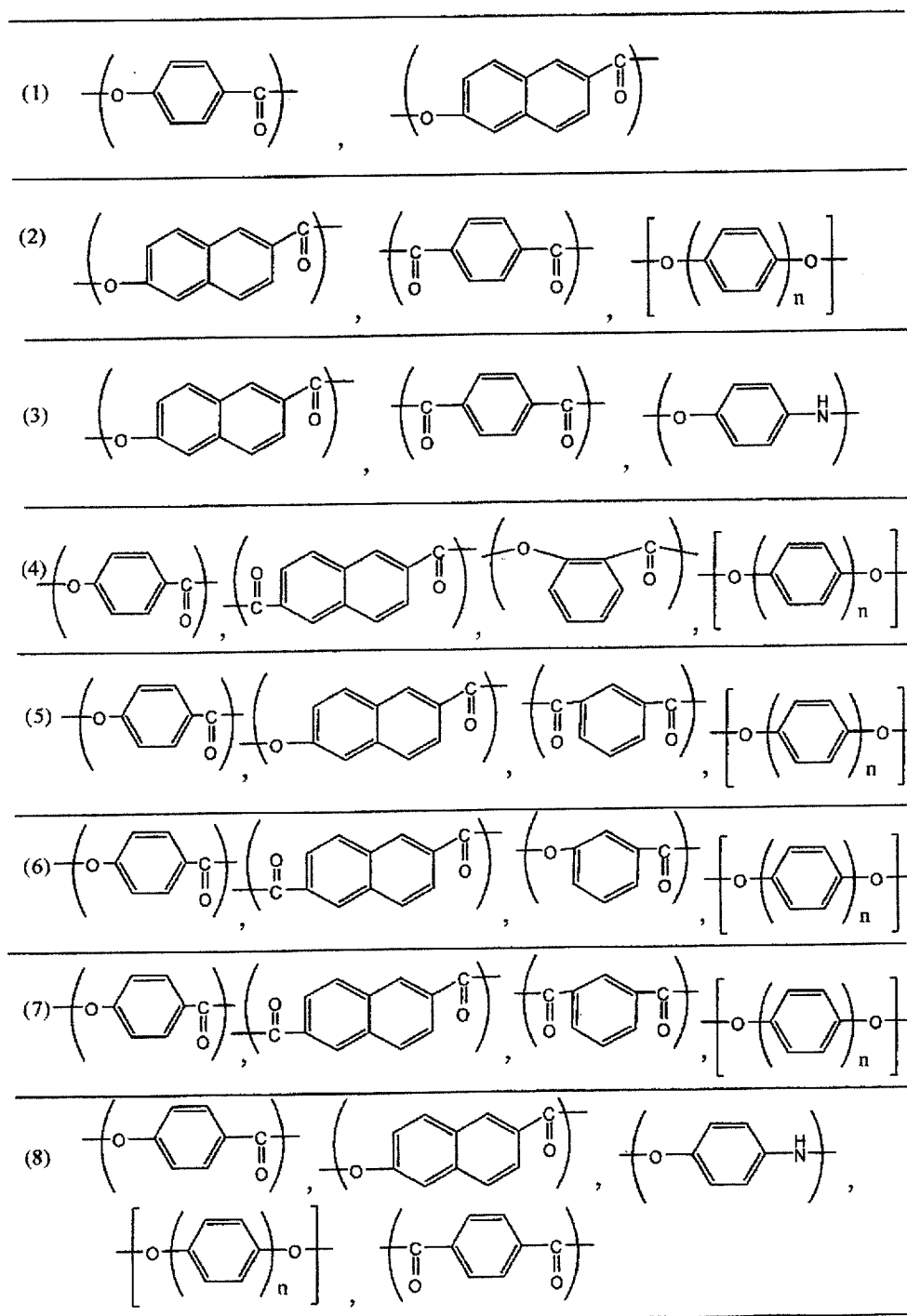


[0018] 表1の構成単位において、mは0～2の整数であり、式中のYは、1～芳香環またはシクロ環において置換可能な最大数の範囲において、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基などの炭素数1から4のアルキル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基など）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル基（フェニルメチル基）、フェネチル基（フェニルエチル基）など）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、アラルキルオキシ基（例えば、ベンジルオキシ基など）などが挙げられる。

[0019] より好ましい構成単位としては、下記表2、表3および表4に示す例（1）～（20）に記載される構成単位が挙げられる。なお、式中の構成単位が、複数の構造を示しうる構成単位である場合、そのような構成単位を二種以上組み合わせて、ポリマーを構成する構成単位として使用してもよい。

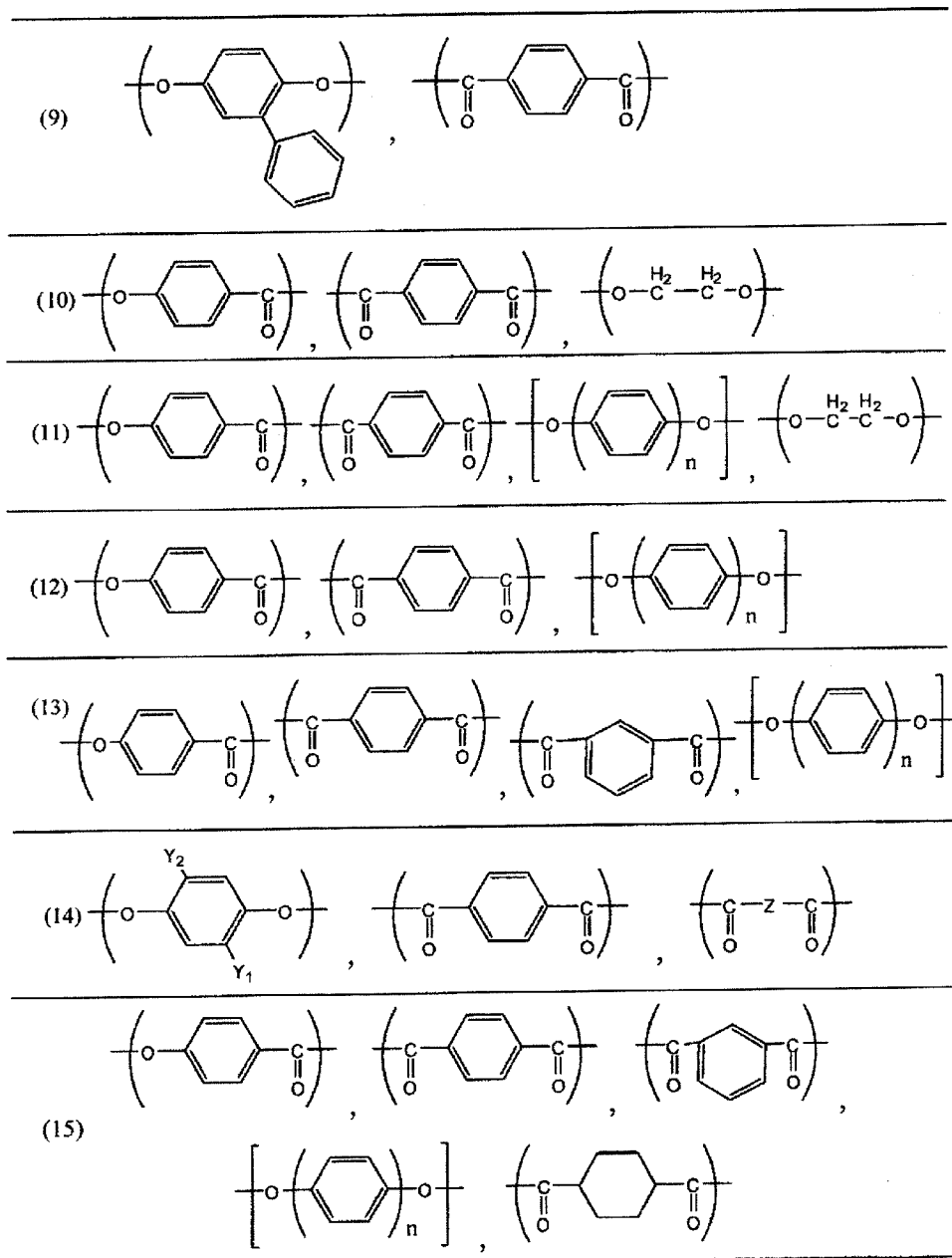
[0020]

[表2]



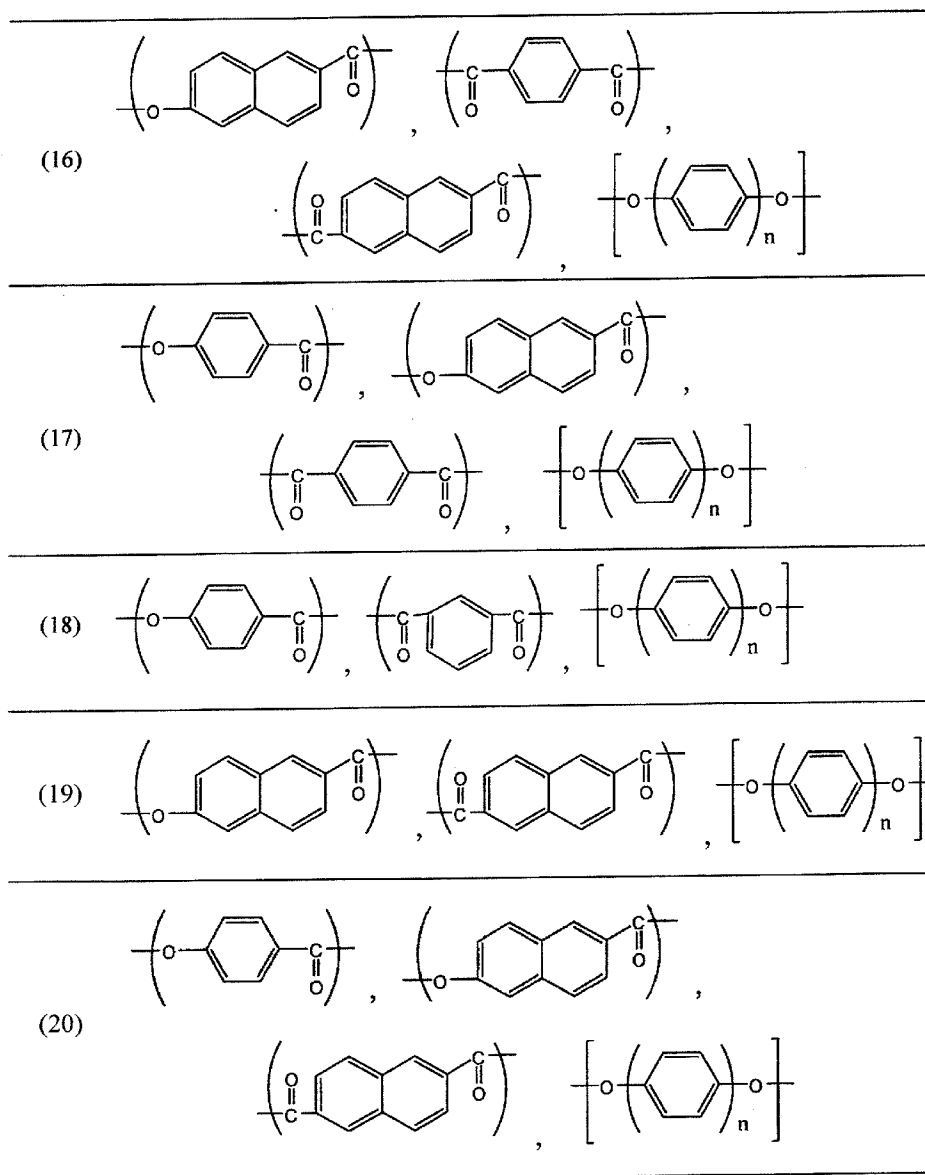
[0021]

[表3]



[0022]

[表4]

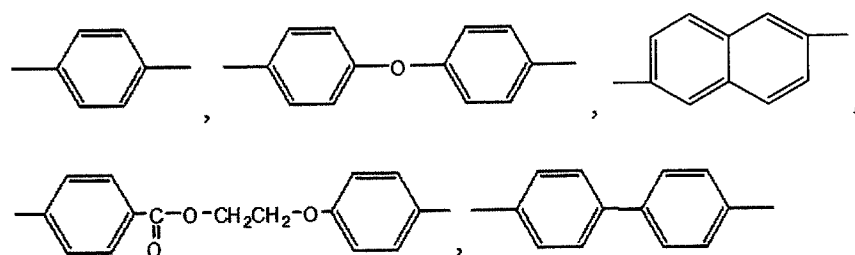


[0023] 表2、表3および表4の構成単位において、 n は1または2の整数で、それぞれの構成単位 $n=1$ 、 $n=2$ は、単独でまたは組み合わせて存在してもよく、 Y_1 および Y_2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基などの炭素数1から4のアルキル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ

基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基など)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基など)、アラルキル基(例えば、ベンジル基(フェニルメチル基)、フェネチル基(フェニルエチル基)など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基など)、アラルキルオキシ基(例えば、ベンジルオキシ基など)などであってもよい。これらのうち、水素原子、塩素原子、臭素原子、またはメチル基が好ましい。

[0024] また、Zとしては、下記式で表される置換基が挙げられる。

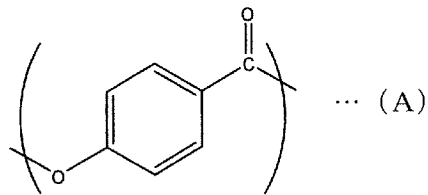
[0025] [化1]



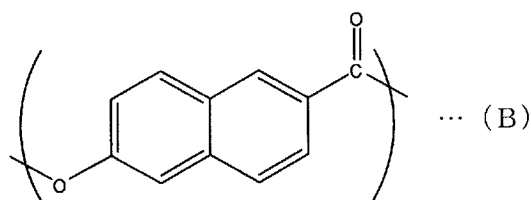
[0026] 一態様において、液晶ポリエステルは、ヒドロキシカルボン酸由来の構成単位を主成分として含んでいてもよい。液晶ポリエステルは、好ましくは、ヒドロキシ安息香酸由来の構成単位(A)と、ヒドロキシナフトエ酸由来の構成単位(B)とを含んでいてもよい。例えば、構成単位(A)としては4-ヒドロキシ安息香酸に由来する構成単位(下記式(A))が挙げられ、構成単位(B)としては6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する構成単位(下記式(B))が挙げられる。溶融成形性を向上する観点から、構成単位(A)と構成単位(B)の比率は、好ましくは9/1~1/1、より好ましくは7/1~1/1、さらに好ましくは5/1~1/1の範囲であってもよい。

[0027]

[化2]



[0028] [化3]



[0029] 液晶ポリエステルは、4-ヒドロキシ安息香酸に由来する構成単位（構成単位（A））および／または6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する構成単位（構成単位（B））を含んでいてもよく、構成単位（A）と構成単位（B）の合計含有量が全構成単位の合計量に対して40mol%以上であってもよく、好ましくは50mol%以上、より好ましくは70mol%以上、さらに好ましくは80mol%以上であってもよい。

[0030] 例えば、液晶ポリエステルの融点は250℃以上であってもよく、好ましくは260℃以上、より好ましくは280℃以上であってもよい。一方で、回収してチップ状に熱成形する場合や、溶融成形性の観点から、液晶ポリエステルの融点は、380℃以下であってもよく、好ましくは360℃以下、さらに好ましくは340℃以下であってもよい。

[0031] 本明細書において、融点は、JIS K 7121：2012試験法に準拠し、示差走査熱量計（DSC）で測定し、観察される主吸収ピーク温度である。具体的には、DSC装置に、試料を4～6mgをとりアルミ製パンへ封入した後、キャリアーガスとして窒素を200mL／分の流量で流し、室

温（例えば、25℃）から10℃／分で昇温したときの吸熱ピークを測定する。ポリマーの種類によってDSC測定において1st runで明確なピークが現れない場合は、予想される流れ温度よりも50℃高い温度まで50℃／分で昇温し、その温度で3分間完全に溶融した後、80℃／分の降温速度で50℃まで降温し、しかる後に10℃／分の昇温速度で昇温して吸熱ピークを測定するとよい。

[0032] なお、液晶ポリエステルチップ状物には、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂を含んでもよい。また、酸化チタン、カオリン、シリカ、酸化バリウム等の無機物、カーボンプラック、染料や顔料等の着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種添加剤を含んでもよい。

[0033] 液晶ポリエステルチップ状物は、液晶ポリエステルを50重量%以上含有していてもよく、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上含有していてもよい。また、リサイクル率の向上の観点から液晶ポリエステルの純度の高い液晶ポリエステルチップ状物が好ましく、液晶ポリエステルを95重量%以上含有していることがさらに好ましく、98重量%以上含有していることがさらに好ましい。

[0034] [液晶ポリエステルチップ状物の製造方法]

本発明の液晶ポリエステルチップ状物は、使用済みの液晶ポリエステル成形体や、液晶ポリエステル成形体の製造工程中で発生する不良品およびプラスチック屑（例えば、切れ端、残滓、バリなど）を回収したものを原料成形体とすることができる。ここで、成形体としては、例えば、繊維、フィルム、各種成形品などが挙げられる。回収されたプラスチック屑などから、分級などの選別工程により、嵩密度が0.15～1.20g／mLであり、かつその最大の長さの平均値が3～30mmのチップ状物を得てもよい。

[0035] 例えば、液晶ポリエステル繊維を原料成形体とする場合、使用済み液晶ポ

リエステル繊維製品（例えば、未処理糸や、未処理糸に熱処理を施すことにより、液晶ポリエステルの固相重合が進行し、引張強度等の力学物性を高めた熱処理糸、またはこれらを加工した繊維構造体）、製造工程中で発生する液晶ポリエステル繊維の残糸や屑糸（例えば、紙管やボビンに残った液晶ポリエステル繊維の残糸）等を回収し、これらを原料とすることができる。市販の液晶ポリエステル繊維としては、株式会社クラレ製ベクトランUM（商標）、株式会社クラレ製ベクトランHT（商標）、東レ株式会社製シベラス（商標）、およびKBセーレン株式会社製ゼクシオン（商標）などが挙げられる。

[0036] 製造工程中で発生する液晶ポリエステル繊維の残糸や屑糸は、紡糸直後に得られる放流糸、固相重合処理前の未処理糸、固相重合後の熱処理糸のいずれであってもよいが、汚れや異物の付着や混入が少ないことから、繊維構造体に加工する前の未処理糸を用いることが好ましい。未処理糸は、未処理糸を繊維構造体に加工する際に、ボビン上に繊維が残る場合があり、その残糸を加工場から回収することや、液晶ポリエステル繊維を製造する工程中で熱処理工程に移す際に余った未処理糸（紡糸原糸）を回収すること、等で得られる。

[0037] また、液晶ポリエステルフィルムを原料とする場合、液晶ポリエステルフィルムは低吸湿性、耐熱性、耐薬品性および電氣的性質等に優れていることから、回路基板の絶縁材料として使用されることが多く、回路基板を製造するための材料として液晶ポリエステルフィルムに金属箔が積層された金属張積層板も使用される。そのため、液晶ポリエステルフィルムの原料として、フィルム製造工程、金属張積層板製造工程、および回路基板製造工程で発生した切れ端を回収してもよい。または、フィルムを金属張積層板に加工する際に、フィルムの巻き芯上にフィルムが残る場合があり、残ったフィルムを加工場から回収することや、フィルムを製造する工程中で熱処理工程に移す際に余った熱処理前フィルム（フィルム原反）を回収すること、等で得られる。

[0038] チップ状物への成形工程は、原料の液晶ポリエステル成形体（以下、原料成形体と略称する場合がある）の形状に応じて適宜決定することができる。

[0039] (I) 粉砕処理および／または切断処理

原料成形体の最大の長さが30mmを超える場合、原料成形体は、粉砕処理または切断処理、またはこれらの併用処理に供される。粉砕処理および／または切断処理により得られた粒状体の嵩密度が0.15～1.20g/mlであり、かつその最大の長さが3～30mmである場合、粒状体をそのままチップ状物として利用してもよいが、粉砕処理および／または切断処理により得られた粒状体は、予備成形体として、さらに一体化処理に付されてもよい。

粉砕処理および／または切断処理は、例えば、ハサミ、押切カッター、スリッター、粉砕機等を原料成形体の形状に応じて選択することができる。

[0040] (II) 洗浄処理

一体化処理に先立って、原料成形体または予備成形体は、液晶ポリエステルの純度を高めるために洗浄処理が行われてもよい。洗浄処理により、例えば、原料成形体または予備成形体に付着した添加剤（例えば油剤や糊剤）や、原料成形体または予備成形体に付着している他の部材（例えば金属箔）などを除去することができる。洗浄処理では、液晶ポリエステルの劣化を抑制する範囲で、洗浄液の種類、洗浄液と原料成形体または予備成形体との接触時間などを調整することができる。

[0041] 洗浄液は、除去対象の素材に応じて選択することができ、酸性溶媒、アルカリ性溶媒、有機溶媒、水性溶媒のいずれであってもよい。これらの洗浄液は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用してもよい。また、各種溶媒は、必要に応じて界面活性剤などの洗浄剤を含んでいてもよい。

[0042] 例えば、金属部材を除去するにあたっては、各種エッチング液を利用してもよい。また、汚れや油剤を効率的に除去するために、有機溶媒や、界面活性剤および／または溶剤を含有する水性溶媒を用いてもよい。

[0043] 洗浄処理は、原料成形体または予備成形体を洗浄液に浸漬してもよいし、

原料成形体または予備成形体に対して洗浄液を噴射して行ってもよい。浸漬する場合、静止浴（例えば延伸浴等）であっても、回転浴（例えば工業用洗濯機）であってもよい。

[0044] なお、粉碎処理および／または切断処理と、洗浄処理とを併用してもよく、その場合、両者の順序は特に限定されないが、粉碎処理および／または切断処理の後に、洗浄処理が行われるのが好ましい。

[0045] (111) 一体化処理

原料成形体または予備成形体は、一体化処理に付されてもよい。一体化処理では、原料成形体または予備成形体を熱成形および／または付着成形された成形体（以下、統合体と称する場合がある）を得ることができる。統合体は、紐状等の一次元成形体であってもよいし、シート状等の二次元成形体であってもよい。

[0046] 熱成形では、原料成形体または予備成形体を熱処理することにより一体化することができる。加熱温度は用いられる原料成形体または予備成形体の融点に応じて適宜設定することができ、原料成形体または予備成形体の融点を T_m とすると、加熱温度は、例えば、 $T_m - 5 \sim T_m + 40^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_m \sim T_m + 30^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $T_m + 5 \sim T_m + 25^\circ\text{C}$ であってもよい。

[0047] なお、熱成形の前には、必要に応じて、あらかじめ加熱対象の融点を把握する融点把握工程、および把握された融点に合わせて分別し、同程度の融点を有する物を加熱対象とする分別工程が行われてもよい。対象とする原料成形体または予備成形体の融点は、後述する実施例に記載された方法により測定される値である。

[0048] 熱成形工程では、あらかじめ水分率が低減された原料成形体または予備成形体を用いてもよく、例えば、原料成形体または予備成形体の水分率は 500 ppm 以下であってもよく、好ましくは 400 ppm 以下、より好ましくは 300 ppm 以下、より好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下、より好ましくは 50 ppm 以下であってもよい。

[0049] また、熱成形の際、必要に応じて熱プレス処理が行われてもよい。熱プレス処理することにより、液晶ポリエステル樹脂を融着させて一体化させてもよい。熱プレス処理としては、枚葉式であってもよく、ロール to ロール式であってもよい。具体的には、熱板でシート状にプレス処理する方法、熱ロールでシート状にプレス処理する方法、金網や金属ベルトで挟んでシート状に熱プレス処理する方法などが挙げられる。

[0050] 熱プレス処理におけるプレス圧は、面圧として、例えば、0.5～20 MPaであってもよく、好ましくは1～15 MPa、より好ましくは1.5～10 MPaであってもよい。プレス時間は、例えば1～10分であってもよく、好ましくは1.5～8分、より好ましくは2～7分であってもよい。なお、ロール to ロール式の場合、線圧を面圧に換算した値を利用してもよい。

熱プレス処理は、単回処理で行ってもよいが、必要に応じて、脱気処理の後に行ってもよい。

[0051] 必要に応じて脱気処理として脱気プレス処理を行ってもよく、脱気プレス処理は、上述した面圧において、例えば、3～20回、好ましくは5～15回のプレス回数で行われてもよい。単回あたりのプレス時間は、例えば1～30秒間、好ましくは2～25秒間、より好ましくは3～20秒間であってもよい。

[0052] 熱成形に当たっては、溶融した液晶ポリエステル樹脂が使用する装置に付着することを防止する観点から、離型処理された装置と原料成形体または予備成形体とを接触させるのが好ましい。例えば、熱プレス処理に使用される金属板や熱ロールは、フッ素コートやシリコンコートなどの離型処理が行われるのが好ましい。また、フッ素シートやシリコンシート、ポリイミドフィルムなどの離型性材料を介してプレス処理が行われてもよい。

脱気処理、および熱成形の際の雰囲気は、不活性ガス、または真空中で行うのが好ましい。

[0053] なお、原料成形体が繊維形状である場合、得られるチップ状物は、液晶ポ

リエステル繊維に由来する形状を少なくとも一部に有していてもよい。例えば、原料成形体を略一方向に引き揃えて、またはランダムに並べて熱プレス処理を行った場合、熱プレス処理後の統合体、およびその統合体から得られるチップ状物は、液晶ポリエステル繊維に由来する形状を一部（例えば、外縁部など）に有していてもよい。

[0054] 例えば、熱成形される繊維状物はあらかじめ引き揃えられた状態で熱成形されていてもよい。例えば、引き揃えた繊維を撚り合わせ、撚糸した繊維束を熱風炉でロッド状に熱成形してもよい。または、原料成形体が繊維形状である場合、引き揃えた繊維を必要に応じて撚り合わせた繊維束を、熱可塑性樹脂シート（例えば、液晶ポリエステルシート、液晶ポリエステルと混和可能な上述した熱可塑性樹脂など）などで外側を覆い、被覆物を加熱して熱可塑性樹脂を溶融することにより全体を一体化してもよい。熱可塑性樹脂シートは、原料成形体の融点と同じ融点であってもよいが、原料成形体の融点より低い融点を有しているのが好ましい。

[0055] 一体化処理の一態様では、原料成形体が長尺の繊維形状やフィルム形状である場合、撚りを加えて撚り紐を形成し、その後、撚り紐を圧縮して圧着撚り紐を統合体として形成してもよい。また、撚りを加える前および／または撚りを加えた後（例えば、圧縮時）に加熱してもよく、加熱により軟化させることにより、撚りの形成および／または圧着をしやすいことができる。例えば、連続する繊維形状の原料成形体に対して、撚りを加えて連続した撚糸を形成し、その後、熱プレスすることで成形して統合体を形成し、後述の切断処理により所定の寸法のチップ状物を形成してもよい。撚糸の形成と、統合体の形成および切断処理とは、同じ装置により行なわれてもよいし、別々の装置により行なわれてもよい。

[0056] 例えば、このような一体化処理の一態様では、長尺の原料成形体の撚りの起点となる供給部と、供給部から送られてきた原料成形体に、回転により撚りを付与するとともに、これを点圧着することにより凹状圧痕を付与して凹状圧痕付き圧着撚り紐を形成する回転圧縮部とを備える撚り紐製造装置を用

いてもよい。回転圧縮部は、回転部およびこの回転部内に装備された圧縮部を備えていてもよい。供給部では、原料成形体を挟持することにより原料成形体の撚りの起点となり、回転部での回転により原料成形体に撚りが加えられる。圧縮部では、一对の圧縮ローラ間を通して所定の押圧力で挟持することにより点圧着して圧着撚り紐を形成することができる。この場合、供給部と回転圧縮部との間に加熱部と中間送り部を設けるようにしてもよい（この場合、中間送り部の中間ローラが原料成形体の撚りの起点となる）。また、回転圧縮部から送り出された圧着撚り紐を所定の長さで切断する切断部をさらに備えるチップ状物製造装置により、後述の切断処理を行うことができる。

[0057] 付着成形では、原料成形体または予備成形体を集束剤などの付着剤を用いて一体化することができる。なお、いったん付着成形を行った後、必要に応じて、さらに上述の熱成形を行ってもよい。

[0058] 付着成形で用いられる付着剤の割合は、チップ状物の嵩密度を制御できる範囲で用いればよく、例えば、付着剤の固形分含量として、全体の0.1～10重量%、好ましくは0.5～8重量%であってもよい。

[0059] 付着剤は、原料成形体または予備成形体に対して、浸漬、塗布または噴霧することにより付与してもよい。特に、原料成形体が繊維形状である場合、引き揃えた繊維に対して集束剤を浸漬、塗布または噴霧することにより付与して一体化してもよい。

[0060] 付着剤としては、原料成形体または予備成形体を一体化することができる限り特に限定されないが、例えば、ポリウレタン系付着剤、ポリシロキサン系付着剤、ポリアミド系付着剤、ポリオレフィン系付着剤、エポキシ系付着剤などの公知または慣用の付着剤が挙げられる。

[0061] (I V) 切断処理

一体化成形後の統合体は、必要に応じて切断処理に供されてもよい。切断処理は、本発明の効果を損なわない限り、特に限定されず、例えば、ハサミ、押切カッター、ファンカッター、スリッター等により行うことができる。

切断により所定の寸法に形成されたチップ状物を得ることができる。

[0062] [液晶ポリエステルチップ状物]

本発明の液晶ポリエステルチップ状物は、回収された液晶ポリエステル成形体から形成されており、特定の嵩密度および寸法を有している。

一態様の液晶ポリエステルチップ状物の嵩密度は、 $0.15 \sim 1.20 \text{ g/mL}$ であり、好ましくは $0.30 \sim 1.15 \text{ g/mL}$ 、より好ましくは $0.55 \sim 1.10 \text{ g/mL}$ 、さらに好ましくは $0.65 \sim 1.08 \text{ g/mL}$ 、最も好ましくは $0.85 \sim 1.05 \text{ g/mL}$ である。

[0063] 液晶ポリエステルチップ状物の嵩密度が 0.15 g/mL 以上であると、チップ状物を押出機へフィードするときのフィード性、押出機スクリュへの噛み込み性に優れ、押出機での熔融混練性を良好にすることができる。嵩密度が 1.20 g/mL 以下であると、チップ状物への異物の混入が少なく、チップ状物から得られる成形体の物性が向上する傾向にある。

[0064] ここで、液晶ポリエステルチップ状物の嵩密度は、JIS Z 2504を参考にし、ロートを介さずに液晶ポリエステルチップ状物を測定容器中に流し込んだ後、測定容器中のチップ状物をタッピングなどにより圧縮することなく、測定容器中のチップ状物の重量を電子天秤で測定し、測定容器の内積当たりの嵩密度として算出される。

[0065] 一態様の液晶ポリエステルチップ状物の寸法は、最大の長さの平均値が、 $3 \sim 30 \text{ mm}$ であり、好ましくは $3.5 \sim 20 \text{ mm}$ 、より好ましくは $5 \sim 15 \text{ mm}$ であってもよい。最大の長さの平均値が 3 mm 以上であると、チップ状物を熔融押出機へフィードするときのフィード性、押出機スクリュへの噛み込み性に優れる。最大の長さの平均値が 30 mm 以下である場合も、チップ状物を熔融押出機へフィードするときのフィード性、押出機スクリュへの噛み込み性に優れる。

[0066] 一態様の液晶ポリエステルチップ状物の最大の長さは、チップ状物を平面に静置した場合の投影面積における一端から他端までの最も大きな長さを測定すればよく、簡便な方法としては、電子ノギス、スケール付きの実体顕微

鏡、自動形状計測機等で測定することができる。例えば、図1に示すチップ状物では、チップ状物の最も長い箇所を、縦方向（X方向）、横方向（Y方向）、高さ方向（Z方向）におけるY方向と平行になるように置き、Y方向の長さが、最も大きな辺の長さとして測定される。また、図2に示す正方形の面を有するチップ状物では、最も大きな辺は正方形の対角線の長さとなる。

[0067] また、一態様の液晶ポリエステルチップ状物の寸法は、最小の長さの平均値が、0.1～10mmであってもよく、好ましくは0.1～8mm、より好ましくは0.3～5mmであってもよい。液晶ポリエステルチップ状物の最小の長さは、チップ状物を平面に静置した場合の投影面積における一端から他端までの最も小さな長さを測定すればよく、上記最大の長さの測定と同時に測定することができる。例えば、図1に示すチップ状物では、Y方向の長さをチップ状物の最大の長さとなるように置いており、この場合、Z方向の長さがチップ状物の最小の長さとして測定される。また、図2に示す直方体のチップ状物では、最も小さな辺は直方体の高さ（Z方向の長さ）となる。ただし、チップ状物の最も長い箇所をY方向と平行になるように置いた場合、最小の長さはX方向やZ方向に平行の長さとは限らず、別途最も短い箇所を判断する。

[0068] 一態様の液晶ポリエステルチップ状物の液晶ポリエステルのケトン結合量は、0.050mol%以下が好ましく、より好ましくは0.045mol%以下、さらに好ましくは0.040mol%以下であってもよい。本明細書において、ケトン結合量は、エステル結合とケトン結合との合計mol量に対するケトン結合のmol量の割合（ケトン結合のmol量／（エステル結合のmol量＋ケトン結合のmol量））を意味し、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。ケトン結合量の下限值は特に限定されないが、0.001mol%程度であってもよい。

[0069] ケトン結合は液晶ポリエステル成形体の製造時にエステル結合から副反応により生成される異種結合であり、ケトン結合量は、液晶ポリエステルの熱

劣化によっても増加するため、チップ状物の熱劣化の指標となり得る。例えば、チップ状物を熱成形によって得る場合、熱成形時の成形温度を低くすることで、熱劣化が抑制されたチップ状物を得ることができる。得られたチップ状物は、バージンの液晶ポリエステルチップと同等品として扱うことができ、良質な成形体を製造することができる。

[0070] 一態様の液晶ポリエステルチップ状物は、加熱溶融時のガス発生量を抑制する観点から、液晶ポリエステルの全カルボキシ末端量（以下、全CEG量と称する）が、例えば 20 meq/kg 以下であってもよく、好ましくは 15 meq/kg 以下、より好ましくは 10 meq/kg 以下であってもよい。全CEG量の下限は特に限定されないが、 1 meq/kg 以上であってもよい。

[0071] 全CEG量は、後述の実施例に記載した方法により測定される値であり、チップ状物 1 kg 中の主として液晶ポリエステルチップ状物を構成する分子中の分子末端に存在するカルボキシ基の量である。例えば、液晶ポリエステル中の高分子末端に存在するカルボキシ基としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸や芳香族ジカルボン酸などのカルボキシ基を有するモノマーに由来する構成単位が高分子末端を形成しており、そのような高分子末端に存在する構成単位において反応せずに残存しているカルボキシ基であってもよい。

[0072] 一態様の液晶ポリエステルチップ状物は、液晶ポリエステルの全片末端量が、例えば $2\sim100\text{ meq/kg}$ であってもよく、好ましくは $3\sim100\text{ meq/kg}$ 、より好ましくは $5\sim100$ 、さらに好ましくは $10\sim100\text{ meq/kg}$ 、さらにより好ましくは $20\sim100\text{ meq/kg}$ であってもよい。また、溶融成形性の観点から、液晶ポリエステルチップ状物の全片末端量は、 $50\sim100\text{ meq/kg}$ であってもよく、好ましくは $55\sim99\text{ meq/kg}$ 、より好ましくは $60\sim85\text{ meq/kg}$ であってもよい。全片末端量は、高分子鎖の数を示し、分子量を評価する指標として用いられる。全片末端量が大きいほど分子量が小さく、全片末端量が小さいほど分子量が大きい傾向を示す。液晶ポリエステルが組成によって全ての種類の末端を

定量するのが困難なことを考慮して、本明細書において、全片末端量は、液晶ポリエステルチップ状物 1 kg に対する、ヒドロキシカルボン酸由来のカルボキシ基末端と、ヒドロキシカルボン酸由来のカルボキシ基において副反応として起こり得る脱炭酸反応により二酸化炭素が脱離した末端との合計量 (meq/kg) を、液晶ポリエステル中のヒドロキシカルボン酸由来の構成単位のマール比で除して得られる数値と定義し、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

[0073] [リサイクル液晶ポリエステル成形体]

一態様のリサイクル液晶ポリエステル成形体は、本発明の液晶ポリエステルチップ状物を材料として製造することができる。リサイクル液晶ポリエステル成形体としては、ペレット、繊維、フィルム、各種射出成形体などが挙げられ、これらは公知または慣用の製法により得ることができる。

リサイクル液晶ポリエステル成形体の製造方法は、原料として、少なくともチップ状物を用意する工程と、前記チップ状物を溶融押出する工程とを備えている。

[0074] チップ状物を溶融押出する工程は、目的とするリサイクル液晶ポリエステル成形体に応じて、公知または慣用の方法により行うことができ、例えば、ペレットを形成する場合、ペレタイズ処理が行われる。チップ状物のペレタイズ処理では、押出機中で溶融した液晶ポリエステル樹脂の熱劣化を抑制するために、溶融混練温度を液晶ポリエステル樹脂の融点 $T_m + 30^\circ\text{C}$ 以下の温度に設定して溶融混練することが好ましい。ここで、溶融混練温度とは、押出機のスクリュで樹脂を溶融混練する際の温度を意味しており、具体的には押出機の設定温度である。

[0075] また、溶融混練時に脱気を行うため、押出機にベントを設け、真空ポンプで押出機のシリンダ内の空気を取り除くことが好ましい。例えば、押出機は、固体ゾーン、固体と溶融体の混合ゾーン、および溶融物ゾーンに区分され、いずれかのゾーンにおいて配設されたベント口で、例えば、 $0 \sim 90 \text{ kPa}$ (好ましくは $0 \sim 80 \text{ kPa}$ 、より好ましくは $0 \sim 70 \text{ kPa}$) の圧力で

真空脱気が行われてもよい。

これらのうち、少なくとも溶融物ゾーンにおいて脱気が行われるのが好ましく、好ましくはベント口の全てで真空脱気が行われてもよい。

[0076] 溶融混練された樹脂は、押出機から吐出された後、ストランドカット方式やホットカット方式などの公知または慣用の手段により切断されて、所定の大きさのペレットを得ることができる。

[0077] また、繊維、フィルム、各種射出成形体についても、上述したペレタイズ処理において記載された溶融混練温度などを用いることができる。また、溶融混練の際には、必要に応じて上述したベントによる脱気を行ってもよい。

[0078] なお、チップ状物を溶融押出する工程では、あらかじめ水分率が低減されたチップ状物を用いてもよく、例えば、チップ状物の水分率は500ppm以下であってもよく、好ましくは400ppm以下、より好ましくは300ppm以下、より好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下であってもよい。

[0079] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル成形体は、本発明の効果を損なわない範囲で、液晶ポリエステルチップ状物に加えて、ポリエチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等の各種熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。また、酸化チタン、カオリン、シリカ、酸化バリウム等の無機物、カーボンブラック、染料や顔料等の着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

[0080] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル成形体は、バージンの液晶ポリエステル樹脂を含んでいてもよく、リサイクル液晶ポリエステル成形体におけるバージンの液晶ポリエステル樹脂の割合は、5～97重量%であってもよく、好ましくは、10～96重量%、より好ましくは、20～95重量%であってもよい。

[0081] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル成形体のケトン結合量は、成形体の

物性の観点から、0.050mol%以下が好ましく、より好ましくは0.045mol%以下であってもよく、さらに好ましくは0.040mol%以下であってもよい。ケトン結合量の下限値は特に限定されないが、例えば、0.0001mol%以上であってもよい。

[0082] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル成形体の切断面には、リン原子および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも一種の原子が均一に分布していてもよい。これらの原子は油剤等の表面に付着させる成分として含んでいることがあり、例えば、リン原子は一般的な帯電防止剤の成分として、原料成形体の表面に塗布されているため、原料成形体では、リン原子が成形体内部より表面に局所的に分布している。一方、リサイクル液晶ポリエステル成形体では、回収された原料成形体に由来するこれらの原子がチップ状物中に混入する場合、当該チップ状物から形成されたりリサイクル液晶ポリエステル成形体は、これらの原子が成形体の表面だけでなく内部にも均一に分布するため、切断面におけるこれらの原子の分布状態が、リサイクル液晶ポリエステル成形体であることのトレーサビリティとして使用することができる。繊維断面のこれらの原子の分布状態は、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）によって調べることができる。

[0083] （リサイクル液晶ポリエステル繊維）

一態様のリサイクル液晶ポリエステル成形体は、リサイクル液晶ポリエステル繊維であってもよい。リサイクル液晶ポリエステル繊維は、本発明の効果を損なわない限り、液晶ポリエステルチップ状物の一成分からなる単独繊維であってもよい。または、リサイクル液晶ポリエステル繊維は、液晶ポリエステルチップ状物に、バージンの液晶ポリエステル樹脂、各種熱可塑性樹脂、各種添加剤を混合して紡糸した混合紡糸繊維であってもよい。

[0084] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル繊維は、非複合紡糸繊維であってもよいし、複合紡糸繊維であってもよい。複合紡糸繊維は、液晶ポリエステルチップ状物、各種熱可塑性樹脂、各種添加剤を区切られた紡糸口金から同時に紡糸した複合紡糸繊維であってもよい。そのような複合紡糸繊維は、海島

型、芯鞘型、サイドバイサイド型などの各種複合紡糸繊維であってもよい。

また、芯鞘型やサイドバイサイド型における各成分は、必要に応じてさらに海島構造を形成していてもよい。

[0085] 例えば、リサイクル液晶ポリエステル長繊維の製造方法は、液晶ポリエステルチップ状物を熔融紡糸して紡糸原糸を得る工程を少なくとも備えていてもよい。

[0086] 紡糸工程では、上記液晶ポリエステルチップ状物を押出機内に投入し、押出機で熔融混練する。その後、液晶ポリエステルの熔融混練物は紡糸頭に輸送され、ノズルより吐出される。得られた糸条を巻き取ることによって、紡糸原糸を得ることができる。巻き取る際、帯電防止の観点から、油剤を付与してもよい。

[0087] 押出機としては、単軸押出機、多軸押出機（二軸以上）等の公知の押出機を用いることができ、噛み込み性、混練性および脱気性を向上させる観点から、二軸押出機が好ましい。

[0088] チップ状物の押出機への投入方法は、ホッパーから投入しても良いし、容量式のフィーダー、重量式のフィーダー、エアーで空送する方法、等の公知の投入方法を採用して良い。計量性の観点からは、重量式のフィーダーを用いることが好ましい。

[0089] 熔融紡糸は公知または慣用の方法により行うことができ、紡糸頭のノズルから熔融混練物を吐出して、ゴデットローラー等により巻き取ることで紡糸原糸を得ることができる。

[0090] 紡糸原糸としてのリサイクル液晶ポリエステル長繊維の液晶ポリエステルのケトン結合量は、 $0.050\text{ mol}\%$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.045\text{ mol}\%$ 以下、さらに好ましくは $0.040\text{ mol}\%$ 以下であってもよい。

[0091] 紡糸原糸としてのリサイクル液晶ポリエステル長繊維は、液晶ポリエステルの全CEG量が、例えば 20 meq/kg 以下であってもよく、好ましくは 15 meq/kg 以下、より好ましくは 10 meq/kg 以下であっても

よい。全CEG量の下限は特に限定されないが、 1 meq/kg 以上であってもよい。液晶ポリエステルの分子末端に存在するカルボキシ基と固相重合における反応との関係性は定かではないが、このような範囲の全CEG量を有する紡糸原糸に対して熱処理することにより、低温かつ短時間の熱処理で優れた力学物性を有する熱処理糸を得ることができる。

[0092] 紡糸原糸としてのリサイクル液晶ポリエステル長繊維は、液晶ポリエステルの全片末端量が、例えば $50\sim100\text{ meq/kg}$ であってもよく、好ましくは $55\sim99\text{ meq/kg}$ 、より好ましくは $60\sim85\text{ meq/kg}$ であってもよい。このような範囲の全片末端量を有する紡糸原糸に対して熱処理することにより、固相重合が進行し、全片末端量を減少（つまり、分子量を増加）させることができる。

[0093] また、リサイクル液晶ポリエステル長繊維の製造方法は、得られた紡糸原糸を熱処理する工程をさらに備えていてもよい。紡糸原糸に熱処理を施すことにより、液晶ポリエステルの固相重合が進行し、力学物性（例えば、引張強度）を高めることができる。熱処理工程では、熱処理の方法は特に限定されず、例えば、バッチ式での熱処理であってもよく、搬送による連続熱処理であってもよい。

[0094] 例えば、バッチ式での熱処理では、例えば、ボビンにパッケージ状に巻き付けた状態や、カセ状、トウ状で熱処理を行ってもよく、設備が簡素化でき、生産性も向上する点からパッケージ状で行うことが好ましい。ボビンは固相重合の温度に耐える必要があり、アルミや真鍮、鉄、ステンレス等の金属製であることが好ましい。

[0095] 搬送による連続熱処理の場合、その搬送方法として、接触搬送（例えば、コンベア方式、サポートロール方式、加熱されたローラー状での熱処理方式）、非接触搬送（ロール・トゥ・ロール方式）のいずれで行ってもよい。また、処理経路は一直線でもよく、装置内に折り返しローラーやガイドを配置して、処理経路の長さ、角度、曲率等を適宜変更して熱処理を行ってもよい。

- [0096] 熱処理工程は、公知の方法を用いることができ、例えば、雰囲気加熱、接触加熱等の手段が挙げられる。雰囲気としては空気、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン）あるいはそれらを組み合わせた雰囲気等が好適に用いられる。また、熱処理を減圧下で行っても何等差し支えない。
- [0097] リサイクル液晶ポリエステル長繊維の製造方法では、例えば、繊維の集束性向上や熱処理での融着防止のため、熱処理工程前に油剤を付与してもよい。また、熱処理後に、リサイクル液晶ポリエステル長繊維の用途に応じて、適宜、仕上げ油剤を付与してもよい。
- [0098] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル長繊維は、モノフィラメントであってもよく、マルチフィラメントであってもよい。マルチフィラメントの場合、そのフィラメント本数は用途等により適宜選択することができ、例えば、フィラメント本数は2～1000本であってもよく、好ましくは3～600本、より好ましくは4～300本、さらに好ましくは5～100本であってもよい。
- [0099] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル長繊維の単繊維繊度は、用途等により適宜選択することができ、例えば、単繊維繊度が50dtex以下であってもよく、好ましくは15dtex以下、より好ましくは10dtex以下であってもよいが、柔軟性を有する繊維構造体を得るためには細繊度であることが好ましく、例えば、7dtex以下であってもよい。また、単繊維繊度の下限は特に限定されないが、例えば、0.01dtexであってもよい。単繊維繊度は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。
- [0100] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル長繊維は、用途等により総繊度を適宜選択することができ、例えば、総繊度が2000dtex以下であってもよく、好ましくは1000dtex以下、より好ましくは600dtex以下、さらに好ましくは300dtex以下であってもよい。柔軟性を有する繊維構造体を得るためには、導電系の繊維径を細くすることが好ましく、細繊度であることが好ましい。また、総繊度の下限は特に限定されないが、例えば、1dtex程度であってもよい。

[0101] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル長繊維の引張強度は、未処理糸の場合は 6 cN/dtex 以上であってもよい。好ましくは 7 cN/dtex 以上、より好ましくは 8 cN/dtex 以上であってもよい。また、熱処理糸の場合は、 16 cN/dtex 以上であってもよく、好ましくは 17 cN/dtex 以上、より好ましくは 18 cN/dtex 以上であってもよい。

[0102] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル繊維の切断面には、無機粒子が均一に分布していてもよい。例えば、一般に、液晶ポリエステル繊維には、無機粒子は表面に付着させる油剤の成分として含んでいることがあるところ、回収された原料成形体に由来する無機粒子がチップ状物中に混入する場合、当該チップ状物から形成されたりサイクル液晶ポリエステル繊維には、無機粒子が繊維表面だけでなく内部にも均一に分布するため、切断面における無機粒子の分布状態が、リサイクル液晶ポリエステル繊維であることのトレーサビリティとして使用することができる。無機粒子としては、鉱物、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、シリカやアルミナ等の金属酸化物、炭酸カルシウムや炭酸バリウム等の炭酸塩化合物、硫酸カルシウムや硫酸バリウム等の硫酸塩化合物の他、カーボンブラック等が挙げられる。鉱物としては、ケイ酸塩鉱物が好ましく、特に層状構造を持つフィロケイ酸塩が好ましい。フィロケイ酸塩としては、カオリナイト、ハロイ石、蛇紋石、珪ニッケル鉱、スメクタイト族、葉ろう石、滑石、雲母等が挙げられるが、これらの中でも入手の容易性を考慮して滑石、雲母を用いることが好ましい。

[0103] (リサイクル液晶ポリエステル繊維構造体)

リサイクル液晶ポリエステル成形体は、リサイクル液晶ポリエステル繊維を含むリサイクル液晶ポリエステル繊維構造体であってもよい。リサイクル液晶ポリエステル繊維構造体としては、上述したリサイクル液晶ポリエステル長繊維に加えて、ステープルファイバー、ショートカットファイバー、フィラメントヤーン、紡績糸、紐状物、撚糸状物、ロープなどの線状物；織編物、不織布などのシート状物が挙げられる。このような繊維構造体は、公知の方法により本発明のリサイクルポリエステル長繊維を用いて製造すること

ができる。

[0104] 一態様のリサイクル液晶ポリエステル繊維構造体は、リサイクル液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを組み合わせてもよい。例えば、リサイクル液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを使用した複合繊維（例えば、リサイクル液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを混織した混織糸等）、リサイクル液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを使用した複合布類（例えば、リサイクル液晶ポリエステル繊維と他の繊維とを混織した混織布類や、リサイクル液晶ポリエステル繊維からなる布類と他の繊維からなる布類との積層体等）であってもよい。

[0105] 例えば、リサイクル液晶ポリエステル繊維は、強化繊維とマトリックス成分とを含む複合材において、強化繊維として用いてもよいし、マトリックス成分として用いてもよい。マトリックス成分として用いる場合、リサイクル液晶ポリエステル繊維は、強化繊維との複合布類を形成した後に、熱処理によりリサイクル液晶ポリエステル繊維を溶融させて繊維構造体を複合材の製造に用いる場合、繊維構造体は、他の繊維として複合材のマトリックスを形成する融着繊維を含む、複合繊維や複合布類であってもよい。

[0106] 本発明のリサイクル液晶ポリエステル繊維構造体は、電気・電子部品材料、一般産業用資材、各種補強材料、防護衣等の各種用途に使用することができる。

実施例

[0107] 以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。なお、以下の実施例および比較例においては、下記の方法により各種物性を測定した。

[0108] （嵩密度）

J I S Z 2 5 0 4 を参考にし、一旦 5 0 0 m L のビーカーにチップ状物を入れた後、ビーカーを傾けて内径 8 5 m m の 5 0 0 m L の測定容器に対して、チップ状物を自由落下により流し込み、チップ状物が測定容器に満たされ、あふれ始めたら、直ちに測定試料の流入をやめた。その後、チップ状

物を圧縮したり、測定容器を揺すったり振動させたりしないように注意して、測定容器の上端に沿ってはみ出たチップ状物を1回の操作で平らにかき取った。そして、測定容器中の液晶ポリエステルチップ状物の重量を電子天秤で測定し、500 mL当たりの嵩密度 (g/mL) を算出した。

[0109] (最大の長さの平均値、最小の長さの平均値)

チップ状物を平らな面に静置し、電子ノギスを用いて、チップ状物の最も長い部分の長さを測定し、最大の長さ (mm) とした。また、同様に、チップ状物の最も短い部分の長さを測定し、最小の長さ (mm) とした。10個のチップ状物について、それぞれの最大の長さおよび最小の長さを測定し、各平均値を算出した。

[0110] (樹脂の融点)

JIS K 7121:2012 試験法に準拠し、示差走査熱量計 (DSC; 株式会社島津製作所製「DSC60A Plus」) を用いて測定し、観察される主吸収ピーク温度を融点とした。具体的には、前記DSC装置に、試料を4~6 mg をとりアルミ製パンへ封入した後、キャリアガスとして窒素を200 mL/分の流量で流し、25℃から10℃/分で昇温したときの液晶ポリエステル由来の吸熱ピークを測定した。

[0111] (総繊維度、単繊維繊維度)

JIS L 1013:2010 8.3.1 A法に基づき、株式会社大栄科学精器製作所製検尺器「Wrap Reel by Motor Driven」を用いて液晶ポリエステル繊維を1周1 m×100周 (計100 m) のカセに巻き、その重量 (g) を100倍して1水準当たり2回の測定を行い、その平均値を、得られた液晶ポリエステル繊維の総繊維度 (d tex) とした。また、この値をフィラメント本数で除した商を単繊維繊維度 (d tex) とした。

[0112] (引張強度)

JIS L 1013:2010 8.5.1を参考に、株式会社島津製作所製オートグラフ「AGS-100B」を用いて、試験長20 cm、引張

速度 10 cm/分の条件で、糸条 1 サンプルにつき 10 回の引張試験を行い、その平均引張強力 (N) を上述の方法で測定した総繊維度 (d t e x) で割り、引張強度 (c N/d t e x) を算出した。

[0113] (ケトン結含量)

ケトン結含量は、P o l y m e r D e g r a d a t i o n a n d S t a b i l i t y、76、85-94 (2002) に記載される、熱分解ガスクロマトグラフィー法によって算出した。具体的には、熱分解装置 (フロンティア・ラボ株式会社製、「P Y 2 0 2 0 i D」) を用いて、液晶ポリエステルチップ状物または液晶ポリエステル繊維試料を水酸化テトラメチルアンモニウム (T M A H) 共存下で加熱し、熱分解/メチル化によりガスを発生させた。このガスをガスクロマトグラフィー (アジレント・テクノロジー株式会社製、「G C - 6 8 9 0 N」) を用いて分析し、ケトン結合に由来するピーク面積およびエステル結合に由来するピーク面積からケトン結含量 (m o l %) を算出した。

[0114] (全 C E G 量)

液晶ポリエステルチップ状物または液晶ポリエステル繊維試料を $d 90 = 100 \mu m$ 以下になるまで凍結粉碎し、その粉碎試料に大過剰の n-プロピルアミンを加え、40℃で90分間加熱攪拌処理を行い、試料を分解した。この場合、高分子鎖の内部に存在したエステル結合はカルボン酸 n-プロピルアミドとヒドロキシ基に分解され、高分子鎖の末端に存在したカルボキシ基 (C E G) とヒドロキシ基はそのままカルボキシ基とヒドロキシ基から変化しないので、H P L C 法により分解物を分離し、カルボキシ基を有する分解物のピーク面積を、それぞれの標品の H P L C 分析により作成した検量線と比較することで各々のモノマー由来のカルボキシ末端量 (m e q/k g) を定量した。H P L C 法の測定装置および測定条件は以下の通りである。

[0115] 例えば、4-ヒドロキシ安息香酸や6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸といった一価のカルボン酸由来の C E G 量は、そのまま4-ヒドロキシ安息香酸や6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を定量することで求められ、テレフタル

酸やイソフタル酸や2, 6-ナフタレンジカルボン酸といった二価のカルボン酸由来のCEG量は、テレフタル酸モノn-プロピルアミドやイソフタル酸モノn-プロピルアミドや2, 6-ナフタレンジカルボン酸モノn-プロピルアミドといった片方のカルボキシ基がアミド化した物質を定量することで求められる。

各試料が含む全てのカルボキシ末端量の合計を、その試料の全カルボキシ末端量（全CEG量）とした。

[0116] （全片末端量）

上記の全CEG量の測定と同様に、液晶ポリエステルチップ状物または液晶ポリエステル繊維試料にn-プロピルアミンを用いて分解し、ヒドロキシカルボン酸由来のカルボキシ末端量、およびヒドロキシカルボン酸由来の末端のカルボキシ基が脱炭酸反応して生じる末端量の合計量（meq/kg）を定量した。例えば、4-ヒドロキシ安息香酸由来の末端量は、4-ヒドロキシ安息香酸およびフェノールを定量することで求められ、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸由来の末端量は、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および2-ナフトールを定量することで求められる。ヒドロキシカルボン酸以外のジオールやジカルボン酸由来等の末端量を考慮するために、ヒドロキシカルボン酸由来の末端量の合計を、当該試料の液晶ポリエステル中のヒドロキシカルボン酸由来の構成単位のマール比で除した値を、その試料の全片末端量とした。

[0117] [実施例1]

4-ヒドロキシ安息香酸由来の構成単位と、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸由来の構成単位とが73/27（mol%）で構成される液晶ポリエステル（融点：278℃）のバージンチップを120℃で4時間以上熱風乾燥させた。その後、Φ15mm二軸押出機（株式会社テクノベル製）に投入して溶融混練し、紡糸頭に溶融混練物を供給した。紡糸頭は孔径0.10mmφ、孔数50個のノズルを備え、紡糸頭温度320℃とし、吐出量28g/分で溶融混練物を吐出し、巻き取り速度1000m/分でボビンに巻き取り

、5 kg 巻の液晶ポリエステル繊維の紡糸原糸（未処理糸）を10本得た。

[0118] 得られた紡糸原糸に対して、窒素雰囲気下で270℃、16時間熱処理を行うために、各ボビンから4 kgの紡糸原糸を巻き出し、各1 kgの残糸を有するボビン10本を得た。この残糸をボビン上でカッターナイフを使用して切断し、長さが約10 cmの液晶ポリエステル繊維を回収し、回収された原料成形体とした。

[0119] 次に、金属板の上に、耐熱離型材料としてポリイミドフィルムを配置し、さらに、ポリイミドフィルムの上に金属枠（タテ12 cm、ヨコ12 cm、厚さ1.5 mm）を設置した。原料成形体として液晶ポリエステル繊維を引き揃えて、金属枠に投入し、その上にポリイミドフィルムを載せ、上下に配置された金属熱板で、回収した液晶ポリエステル繊維を300℃、2.2 MPaで、10秒間熱プレスすることを10回繰り返して脱気した後、3分間熱プレスした。熱プレスに引続き、冷却プレス機に金属枠ごと液晶ポリエステルを移して冷却し、回収液晶ポリエステル繊維を原料としたシート状物を得た。得られたシート状物を押し切りカッターを使用し、厚みが約1.5 mm、長辺が約10 mm、短辺が約3 mmの四角柱状のチップ状物を得た。なお、このチップ状物の最大の長さの平均値は10.4 mmであり、嵩密度は0.80 g/mLであった。得られたチップ状物の写真を図3に示す。図3に示すように、このチップ状物は、外縁に繊維に由来する形状を有している。

[0120] 得られたチップ状物を120℃で4時間以上熱風乾燥させ、その後、Φ15 mm二軸押出機（株式会社テクノベル製）に投入したところ、押出機はスクリュが空回りすることなく、投入されたチップ状物を300℃で熔融混練することができ、紡糸頭に熔融混練物を供給することができた。紡糸頭には孔径0.10 mmφ、孔数50個のノズルを備え、紡糸頭温度330℃とし、吐出量28 g/分で熔融混練物を吐出し、巻き取り速度1000 m/分でボビンに巻き取りリサイクル液晶ポリエステル長繊維の紡糸原糸を得た。

[0121] さらに、ここで得られた紡糸原糸500 mを、巻密度0.6 g/cm³にな

るようアルミニウム製ボビンに巻き返し、密閉型オーブンをういて窒素雰囲気下で300℃、16時間熱処理を行い、リサイクル液晶ポリエステル長繊維の熱処理糸を得た。得られたリサイクル液晶ポリエステル繊維および用いたチップ状物の物性を表5に示す。

[0122] [参考例]

実施例1と同様にして、4-ヒドロキシ安息香酸由来の構成単位と、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸由来の構成単位とが73/27(mol%)で構成される液晶ポリエステル(融点:278℃)のバージンチップ(チップ状物の最大の長さの平均値:0.63mm、嵩密度:0.67g/mL)を熔融紡糸し、得られた紡糸原糸を巻密度0.6g/cm³になるようアルミニウム製ボビンに巻き返し、密閉型オーブンをういて窒素雰囲気下で270℃、16時間熱処理を行い、液晶ポリエステル長繊維の熱処理糸を得た。得られた液晶ポリエステル繊維および用いたチップ状物の物性を表5に示す。

[0123] [実施例2および3]

実施例1で得られたチップ状物と、参考例で得られたバージンチップとを表5に示す割合で混合し、120℃で4時間以上熱風乾燥させた後、Φ15mm二軸押出機に投入した以外は、実施例1と同様にして、リサイクル液晶ポリエステルの紡糸原糸および熱処理糸を得た。得られたリサイクル液晶ポリエステル繊維および用いたチップ状物の物性を表5に示す。

[0124] [実施例4]

実施例1で得られた、各1kgの紡糸原糸の残糸を有するボビン10本を巻出クリールに設置して巻き出し、10本を1本に集束して、ポリウレタン系集束剤(スーパーフレックス126、第一工業製薬社製)を添加した浴槽を通し、引続き、190℃に設定した熱風炉を通して乾燥し、固形分含量として1重量%の集束剤が付与された、液晶ポリエステル繊維束を得た。得られた液晶ポリエステル繊維束を押し切りカッターでカットし、厚み約2mm、幅約5mm、長さ約5mmのチップ状物(最大の長さの平均値:7.0mm)を得た。得られたチップ状物を用いた以外は、実施例1と同様にして、

リサイクル液晶ポリエステル長繊維の紡糸原糸および熱処理糸を得た。得られたリサイクル液晶ポリエステル繊維および用いたチップ状物の物性を表5に示す。

[0125] [実施例5]

実施例1において、カッターナイフで残糸を切断して回収した液晶ポリエステル繊維を金属熱板に挟んで熱プレス成型する際に、脱気のために300℃、2.2MPaで、10秒間熱プレスすることを10回繰り返した操作にて、この熱プレスの時間を30秒間に変更した以外は、実施例1と同様にして、リサイクル液晶ポリエステル長繊維の紡糸原糸および熱処理糸を得た。得られたリサイクル液晶ポリエステル繊維および用いたチップ状物の物性を表5に示す。

[0126] [実施例6]

実施例1で得た5kg巻の液晶ポリエステル繊維の紡糸原糸（未処理糸）を、窒素雰囲気下で220℃、4時間熱処理を行い、ボビン上でカッターナイフを使用して切断し、長さが約10cmの液晶ポリエステル繊維を回収し、回収された原料成形体とした。次いで、チップ状物の作製は実施例1と同様に実施した。

[0127] 得られたチップ状物を120℃で4時間以上熱風乾燥させ、その後、Φ15mm二軸押出機（株式会社テクノベル製）に投入したところ、押出機はスクリュが空回りすることなく、投入されたチップ状物を300℃で熔融混練することができ、紡糸頭に熔融混練物を供給することができた。紡糸頭には孔径0.10mmφ、孔数50個のノズルを備え、紡糸頭温度330℃とし、吐出量28g／分で熔融混練物を吐出し、巻き取り速度1000m／分でボビンに巻き取りリサイクル液晶ポリエステル長繊維の紡糸原糸を得た。その後、実施例1と同様にして熱処理を行い、リサイクル液晶ポリエステル長繊維の熱処理糸を得た。得られたリサイクル液晶ポリエステル繊維および用いたチップ状物の物性を表5に示す。

[0128] [比較例1]

実施例 1 において、残糸をボビン上でカッターナイフで切断した際の繊維の長さを 20 mm に変更し、この 20 mm の長さにショートカットした繊維をチップ状物として実施例 1 と同様に熔融紡糸しようとしたが、押出機に噛み込まず、紡糸原糸を採取不可であった。紡糸に用いたチップ状物の物性を表 5 に示す。

[0129] [比較例 2]

実施例 1 で得られた、各 1 kg の紡糸原糸の残糸を有するボビン 10 本を巻出クリールに設置して巻き出し、10 本を 1 本に集束して、ポリウレタン系集束剤（スーパーフレックス 126、第一工業製薬社製）を添加した浴槽を通し、引続き、190℃に設定した熱風炉を通して乾燥し、固形分含量として 20 重量%の集束剤が付与された、液晶ポリエステル繊維束を得た。得られた液晶ポリエステル繊維束を押し切りカッターでカットし、厚み約 2 mm、幅約 5 mm、長さ約 5 mm のチップ状物（最大の長さの平均値：7.0 mm）を得た。得られたチップ状物を実施例 1 と同様に熔融紡糸しようとしたが、集束剤の存在により嵩密度が大きすぎ、熔融混練を良好に行うことができないためか、単糸切れが多発し、紡糸原糸を採取不可であった。紡糸に用いたチップ状物の物性を表 5 に示す。

[0130] [比較例 3]

実施例 1 において、ボビン上でカッターナイフを使用して切断した残糸を粉砕機（メッシュ 8 mm）により粉砕し、この粉砕後のものをチップ状物として実施例 1 と同様に熔融紡糸しようとしたが、嵩密度および最大の長さの平均値が小さいために押出機に噛み込まず、紡糸原糸を採取不可であった。紡糸に用いたチップ状物の物性を表 5 に示す。

[0131] [比較例 4]

実施例 1 と同様にして得られた、回収液晶ポリエステル繊維を原料とするシート状物を押し切りカッターを使用し、厚みが約 1.5 mm、長辺が約 30 mm、短辺が約 30 mm の四角状としたチップ状物（最大の長さの平均値：42.3 mm）を得た。得られたチップ状物を実施例 1 と同様に熔融紡糸

しようとしたが、押出機に噛み込まず、紡糸原糸を採取不可であった。紡糸に用いたチップ状物の物性を表5に示す。

[0132]

[表5]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	参考例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
チップ状物	嵩密度 [g/mL]	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.67	0.13	1.30	0.10	0.30
	最大の長さの平均値 [mm]	10.4	10.4	10.4	7	10.4	0.63	20	7	1	42.3
	最小の長さの平均値 [mm]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	0.16	2	0.16	1.5
	成形方法	熱成形	熱成形	熱成形	熱成形	熱成形	—	ショートカット	集束剤(20%)	粉碎	熱成形
	脱気プレス (10回)	有	有	有	—	有	—	—	—	—	有
	全CEG量 [meq/kg]	7.25	7.25	7.25	6.60	7.23	7.02	6.5	6.8	6.5	7.25
	全片末端量 [meq/kg]	72.1	72.1	72.1	71.2	71.9	71.4	70.8	71	70.8	72.1
糸糸原糸 (未熱処理糸)	ケトン結合量 [mol%]	0.026	0.026	0.026	0.025	0.100	0.021	0.025	0.025	0.025	0.026
	添加量 [重量%]	0	20	96	0	0	100	0	0	0	0
	総繊維度 [dtex]	280	280	280	280	280	280	—	—	—	—
	フィラメント本数 [本]	50	50	50	50	50	50	—	—	—	—
	引張強度 [cN/dtex]	8.3	8.5	8.8	8.1	8.1	8.9	—	—	—	—
	単糸切れ回数 [回/1h]	0	0	0	0	0	0	採取不可	採取不可	採取不可	採取不可
	全CEG量 [meq/kg]	7.48	7.20	6.60	6.80	7.37	6.50	—	—	—	—
熱処理糸	全片末端量 [meq/kg]	72.33	72	71.1	71.4	72.5	70.8	—	—	—	—
	ケトン結合量 [mol%]	0.029	0.027	0.025	0.029	0.105	0.025	—	—	—	—
	総繊維度 [dtex]	280	280	280	280	280	280	—	—	—	—
	フィラメント本数 [本]	50	50	50	50	50	50	—	—	—	—
	引張強度 [cN/dtex]	23	24	25	23	18	25	—	—	—	—

[0133] 表5に示すように、比較例1～4のチップ状物は、いずれも紡糸原糸を採取することができない。一方、実施例1～6のチップ状物では、回収された液晶ポリエステルであっても溶融成形することが可能である。特に、実施例1～4、6のチップ状物から得られたリサイクル液晶ポリエステル長繊維は、参考例のバージンの液晶ポリエステル100質量%から得られた液晶ポリエステル長繊維と同等の繊維物性を有している。

産業上の利用可能性

[0134] 本発明のリサイクル液晶ポリエステル成形体は、一般産業用資材、土木・建築資材、各種補強材料、電気・電子部品材料など各種用途に用いることができる。特に成形体が繊維構造体である場合、例えば、テンションメンバー（電線、光ファイバー等）、ヒーター線芯糸、イヤホンコード等の各種電気製品のコード類、ロープ、スリングベルト、ザイル、命綱、釣糸、漁網、延縄、陸上ネット（安全ネット、ゴルフ練習場のネット等）、カテーテル、プラスチックやコンクリート、ゴムの補強材、プリント基板用基布、セールクロス、防護服、防護手袋等の各種繊維製品として使用することができる。

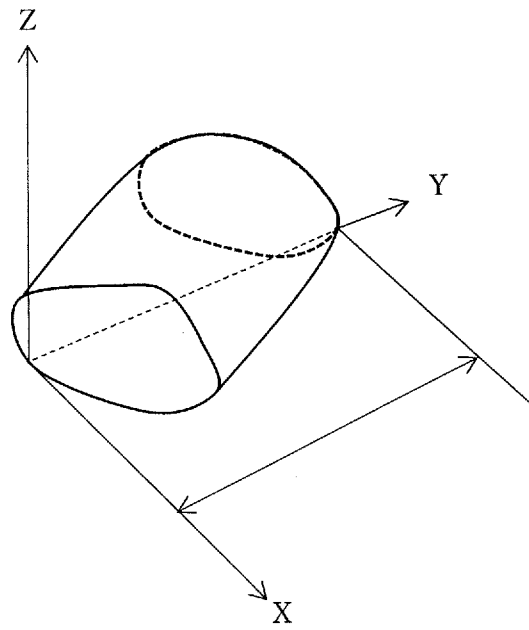
[0135] 以上のとおり、本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々の追加、変更または削除が可能であり、そのようなものも本発明の範囲内に含まれる。

請求の範囲

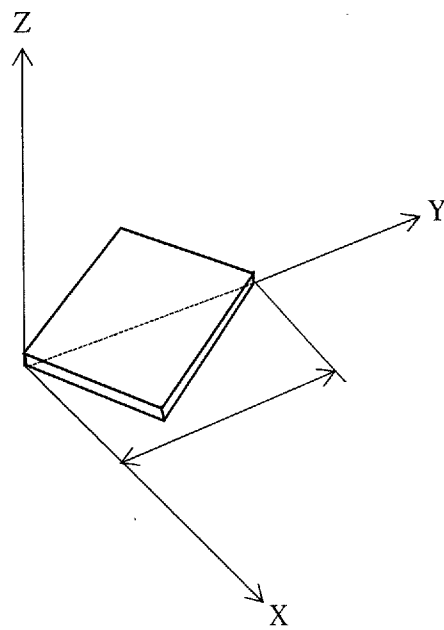
- [請求項1] 回収された液晶ポリエステル成形体を原料として含むチップ状物であって、嵩密度が $0.15 \sim 1.20 \text{ g/mL}$ であり、チップ状物の最大の長さの平均値が $3 \sim 30 \text{ mm}$ である、液晶ポリエステルチップ状物。
- [請求項2] 請求項1に記載の液晶ポリエステルチップ状物であって、液晶ポリエステルのケトン結合量が $0.050 \text{ mol\%}$ 以下である、液晶ポリエステルチップ状物。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の液晶ポリエステルチップ状物であって、液晶ポリエステルの全カルボキシ末端量が 20 meq/kg 以下である、液晶ポリエステルチップ状物。
- [請求項4] 請求項1または2に記載の液晶ポリエステルチップ状物であって、液晶ポリエステルの全片末端量が $2 \sim 100 \text{ meq/kg}$ である、液晶ポリエステルチップ状物。
- [請求項5] 液晶ポリエステルチップ状物の製造方法であって、
回収した液晶ポリエステル成形体を原料成形体として準備する工程と、
前記原料成形体、または必要に応じて前記原料成形体が切断もしくは粉砕された予備成形体を一体化処理して統合体を形成する一体化工程と、
前記統合体を切断し、嵩密度が $0.15 \sim 1.20 \text{ g/mL}$ であり、チップ状物の最大の長さの平均値が $3 \sim 30 \text{ mm}$ であるチップ状物を製造する切断工程と、
を少なくとも備える、製造方法。
- [請求項6] 請求項5に記載の液晶ポリエステルチップ状物の製造方法であって、一体化工程が、熱成形により行われる、製造方法。
- [請求項7] 請求項5または6に記載の液晶ポリエステルチップ状物の製造方法であって、一体化工程において、脱気処理が行われる、製造方法。

- [請求項8] 原料として、少なくとも請求項1または2に記載の液晶ポリエステルチップ状物を含む、リサイクル液晶ポリエステル成形体。
- [請求項9] 請求項8に記載のリサイクル液晶ポリエステル成形体であって、リサイクル液晶ポリエステル繊維構造体である、リサイクル液晶ポリエステル成形体。
- [請求項10] 請求項9に記載のリサイクル液晶ポリエステル成形体であって、単繊維繊度が50dtex以下のリサイクル液晶ポリエステル繊維を含む、リサイクル液晶ポリエステル成形体。
- [請求項11] 原料として、少なくとも請求項1または2に記載の液晶ポリエステルチップ状物を用意する工程と、
 前記液晶ポリエステルチップ状物を溶融押出する工程とを備える、
 リサイクル液晶ポリエステル成形体の製造方法。

[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/036077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B 9/02(2006.01)i; **B29B 17/00**(2006.01)i; **B29B 17/04**(2006.01)i; **C08G 63/00**(2006.01)i; **D01F 6/84**(2006.01)i
FI: B29B9/02; D01F6/84 303B; C08G63/00; B29B17/00; B29B17/04 ZAB; D01F6/84 311

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)

B29B9/02; B29B17/00; B29B17/04; C08G63/00; D01F6/84

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/074753 A1 (JIWRAJKA, Surendra Bhagirathmal) 22 April 2021 (2021-04-22) paragraphs [0001], [0010]-[0011], [0018], [0020], [0034], [0039]	1
Y		2-4, 8-11
A		5-7
Y	WO 2023/058563 A1 (KURARAY CO., LTD.) 13 April 2023 (2023-04-13) claims, paragraphs [0039], [0041], [0043]	2-4, 8-11
A	JP 2023-81479 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 June 2023 (2023-06-13) entire text, all drawings	1-11
A	JP 10-323833 A (DIAFOIL HOECHST CO., LTD.) 08 December 1998 (1998-12-08) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2022-92279 A (UNITIKA LTD.) 22 June 2022 (2022-06-22) entire text, all drawings	1-11



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

27 November 2024

Date of mailing of the international search report

24 December 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/036077

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-206966 A (NIPPON ESTER CO., LTD.) 04 August 2005 (2005-08-04) entire text, all drawings	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/036077

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/074753	A1	22 April 2021	(Family: none)	
WO	2023/058563	A1	13 April 2023	EP 4414486 A1 claims, paragraphs [0041], [0043], [0045] CN 118076770 A KR 10-2024-0056782 A	
JP	2023-81479	A	13 June 2023	(Family: none)	
JP	10-323833	A	08 December 1998	US 5958659 A EP 873844 A2 KR 10-0450143 B1	
JP	2022-92279	A	22 June 2022	(Family: none)	
JP	2005-206966	A	04 August 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B29B 9/02(2006.01)i; B29B 17/00(2006.01)i; B29B 17/04(2006.01)i; C08G 63/00(2006.01)i; D01F 6/84(2006.01)i

FI: B29B9/02; D01F6/84 303B; C08G63/00; B29B17/00; B29B17/04 ZAB; D01F6/84 311

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））

B29B9/02; B29B17/00; B29B17/04; C08G63/00; D01F6/84

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 1971-2024年

日本国実用新案登録公報 1996-2024年

日本国登録実用新案公報 1994-2024年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2021/074753 A1 (JIWRAJKA, Surendra Bhagirathmal) 22.04.2021 (2021-04-22)	1
Y	[0001], [0010] - [0011], [0018], [0020], [0034], [0039]	2-4, 8-11
A		5-7
Y	WO 2023/058563 A1 (株式会社クラレ) 13.04.2023 (2023-04-13)	2-4, 8-11
	特許請求の範囲, [0039], [0041], [0043]	
A	JP 2023-81479 A (東レ株式会社) 13.06.2023 (2023-06-13)	1-11
	全文、全図	
A	JP 10-323833 A (ダイアホイールヘキスト株式会社) 08.12.1998 (1998-12-08)	1-11
	全文、全図	
A	JP 2022-92279 A (ユニチカ株式会社) 22.06.2022 (2022-06-22)	1-11
	全文、全図	

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

27. 11. 2024

国際調査報告の発送日

24. 12. 2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

家城 雅美 3W 4170

電話番号 03-3581-1101 内線 3367

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
A	JP 2005-206966 A (日本エステル株式会社) 04.08.2005 (2005 - 08 - 04) 全文、全図	1-11

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/036077

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/074753	A1	22.04.2021	(ファミリーなし)	
WO	2023/058563	A1	13.04.2023	EP 4414486 A1	
				特許請求の範囲, [0041], [0043], [0045]	
				CN 118076770 A	
				KR 10-2024-0056782 A	
JP	2023-81479	A	13.06.2023	(ファミリーなし)	
JP	10-323833	A	08.12.1998	US 5958659 A	
				EP 873844 A2	
				KR 10-0450143 B1	
JP	2022-92279	A	22.06.2022	(ファミリーなし)	
JP	2005-206966	A	04.08.2005	(ファミリーなし)	