

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)

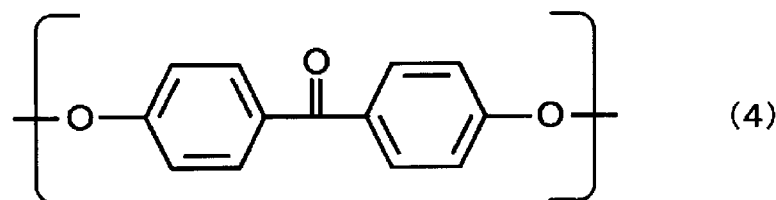
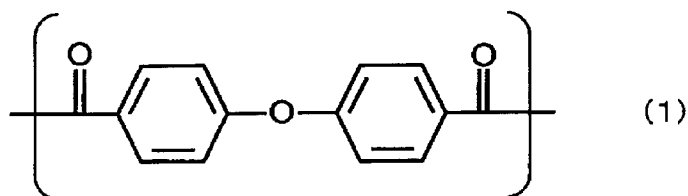


(10) 国際公開番号
WO 2016/158839 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/672 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059865
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-068887 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
- (71) 出願人: J X エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安藤 正寿(ANDO Masatoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 永井 浩之, 外(NAGAI Hiroshi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 6 号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CRYSTALLINE WHOLLY AROMATIC POLYESTER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 結晶性全芳香族ポリエステルおよびその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a crystalline wholly aromatic polyester that is a polycondensate of an aromatic dicarboxylic acid and an aromatic diol, and a method for producing the same. [Solution] The crystalline wholly aromatic polyester of the present invention is a polycondensate of an aromatic dicarboxylic acid and an aromatic diol, the structural units derived from the aromatic dicarboxylic acid including structural units represented by chemical formula (1), and the structural units derived from the aromatic diol including structural units represented by chemical formula (4).

(57) 要約: 【課題】芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと重縮合体である結晶性全芳香族ポリエステルおよびその製造方法を提供する。【解決手段】本発明による結晶性全芳香族ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールの重縮合体であり、芳香族ジカルボン酸由来の構造単位が、化学式(1):で表される構造単位を含み、芳香族ジオール由来の構造単位が、化学式(4):で表される構造単位を含む。

WO 2016/158839 A1

明 細 書

発明の名称：結晶性全芳香族ポリエステルおよびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、結晶性全芳香族ポリエステル樹脂およびその製造方法に関する。そして、全芳香族ポリエーテルエーテルケトンの靱性と耐摩耗性と比較して、同等または、それ以上の靱性と耐摩耗性を有する。更に、耐熱性と成形性にも優れた結晶性全芳香族ポリエステル樹脂である。

背景技術

[0002] エーテル結合、エーテル結合、ケトン結合を繰り返し構造単位とする全芳香族ポリエーテルエーテルケトンは、靱性と耐摩耗性に優れる構成材料として知られている。具体的には、ヒドロキノンとベンゾフェノン誘導体を求核置換反応で結合させて製造させて得られるものが上市され、「PEEK（ピーク）」（商品名「VICTREX」）と呼ばれている。

前記「PEEK」は、ギア、軸受け等の機械部品の構造材として用途を拡大したが、射出成形性や耐熱性の不足を指摘される場合がある。特に、靱性と耐摩耗性の更なる改良が、望まれている。

[0003] また、ケトン結合を繰り返し構造単位中に有するポリマーの製造方法が知られている。例えば、特許文献1には、(a)少なくとも1のトリクロロメチルケトン基を含有する有機化合物を(b)少なくとも1のヒドロキシル基、アミノ基またはアシル基を含有する有機化合物と反応させるポリマーの製造方法が開示されている。しかしながら、特許文献1に記載のポリマーの材料特性に関して何ら具体的示唆は無い。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭62-7715号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 に記載のポリマーの材料特性に関して何ら具体的示唆は無く、「P E E K」と比較して同等またはそれ以上の靱性と耐摩耗性を備えるポリマーを見出すことは困難であった。

[0006] 発明者らは、上記状況に鑑み、結晶性ポリエステル射出成形性と耐熱性を備え、かつ、前記「P E E K」と対比して同等または、それ以上の靱性と耐摩耗性を備えた、結晶性ポリエステルを得ることを課題とする。

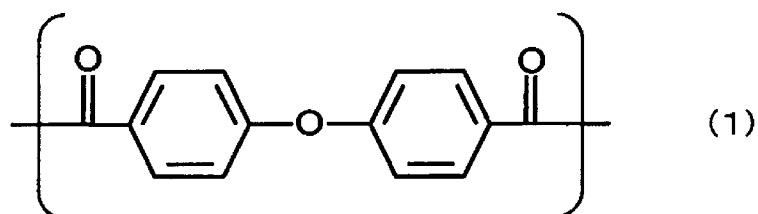
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの重縮合体である結晶性全芳香族ポリエステルにおいて、特定の「分子内にエーテル基を有する芳香族ジカルボン酸」由来の構造単位と特定の「分子内にカルボニル基（ケトン基）を有する芳香族ジオール」由来の構造単位とを含有させることで上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明の第一は、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの重縮合体である結晶性全芳香族ポリエステルであって、

芳香族ジカルボン酸由来の構造単位が、化学式（1）：

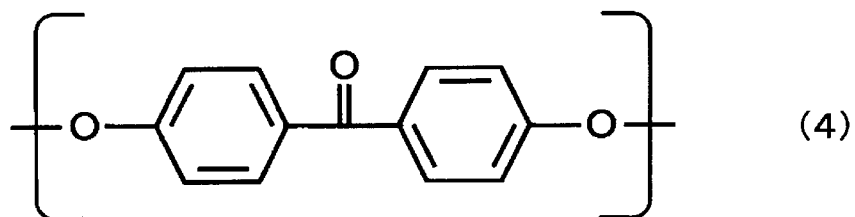
[化1]



で表される構造単位を含み、

芳香族ジオール由来の構造単位が、化学式（4）：

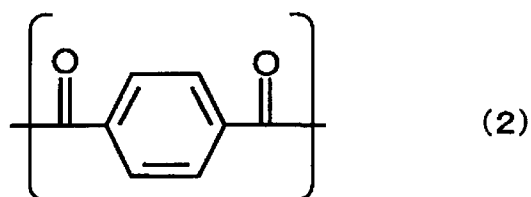
[化2]



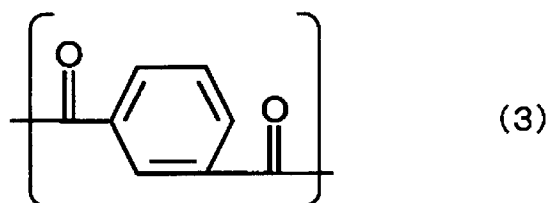
で表される構造単位を含む、全芳香族ポリエステルに関する。

[0009] 本発明の第二は、芳香族ジカルボン酸由来の構造単位が、化学式（2）および化学式（3）：

[化3]



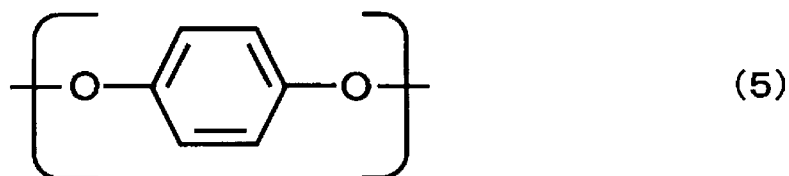
[化4]



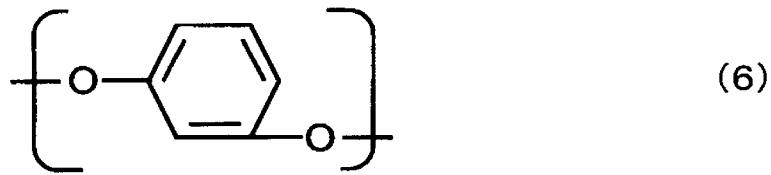
で表される構造単位の少なくとも1種をさらに含む、本発明第一の全芳香族ポリエステルに関する。

[0010] 本発明の第三は、芳香族ジオール由来の構造単位が、化学式（5）、化学式（6）、化学式（7）、および化学式（8）：

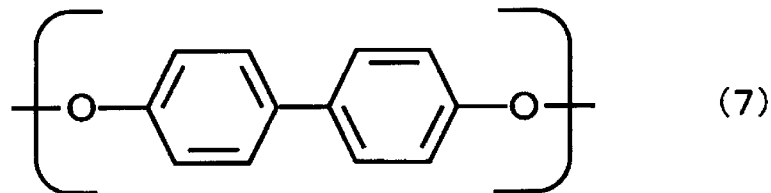
[化5]



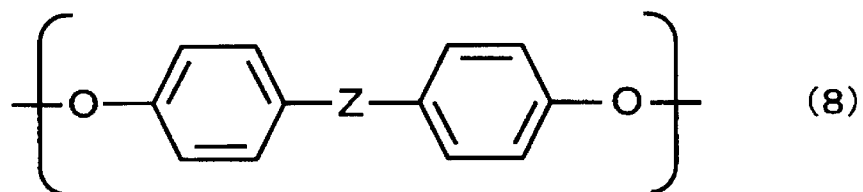
[化6]



[化7]



[化8]



(式中、Zは、炭化水素基、酸素原子、硫黄原子の少なくとも1種を含む原子数1以上20以下の2価の置換基であり、前記置換基にはハロゲン原子が結合してもよく、但し、Zはカルボニル基—C(=O)—ではない)

で表される構造単位の少なくとも1種をさらに含む、本発明第一または第二の全芳香族ポリエステルに関する。

[0011] 本発明の第四は、80モル% ≤ [化学式(1)で表される構造単位 + 化学式(4)で表される構造単位] ≤ 100モル%である、本発明第一乃至第三のいずれかの全芳香族ポリエステルに関する。

[0012] 本発明の第五は、前記化学式(1)で表される構造単位を50モル%、前記化学式(4)で表される構造単位を30～45モル%、前記化学式(7)で表される構造単位を5～20モル%の割合で含有する、本発明第三の全芳香族ポリエステルに関する。

[0013] 本発明の第六は、前記化学式(1)で表される構造単位を50モル%、前

記化学式（４）で表される構造単位を３０～４５モル％、前記化学式（８）で表される構造単位を５～２０モル％の割合で含有する、本発明第三の全芳香族ポリエステルに関する。

[0014] 本発明の第七は、前記化学式（１）で表される構造単位を５０モル％、前記化学式（４）で表される構造単位を３０～４７モル％、前記化学式（５）および（６）で表される構造単位の１種または２種合計を３～２０モル％の割合で含有する、本発明第三の全芳香族ポリエステルに関する。

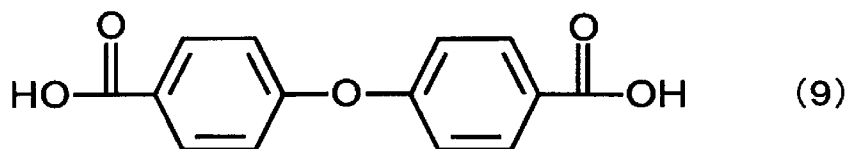
[0015] 本発明の第八は、前記化学式（１）で表される構造単位を３０～４７モル％、前記化学式（４）で表される構造単位を５０モル％、化学式（２）および（３）で表される構造単位の１種または２種合計を３～２０モル％の割合で含有する、本発明第二の全芳香族ポリエステルに関する。

[0016] 本発明の第九は、全芳香族ポリエステルの融点が３００℃以上である、本発明第一乃至八の全芳香族ポリエステルに関する。

[0017] 本発明の第十は、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの重縮合体である結晶性全芳香族ポリエステルの製造方法であって、

芳香族ジカルボン酸が化学式（９）：

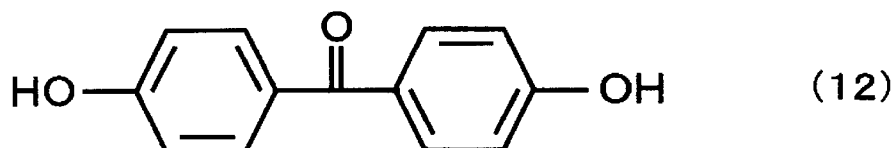
[化9]



で表される化合物を含み、

芳香族ジオールが化学式（１２）：

[化10]

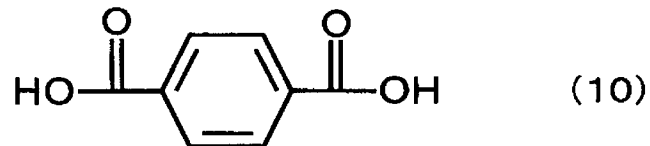


で表される化合物を含み、

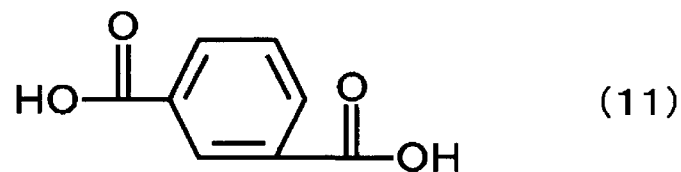
芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとを、無水酢酸の存在下で、脱酢酸重縮合する工程を含む、全芳香族ポリエステル製造方法に関する。

[0018] 本発明の第十一は、芳香族ジカルボン酸が、化学式（１０）および化学式（１１）：

[化11]



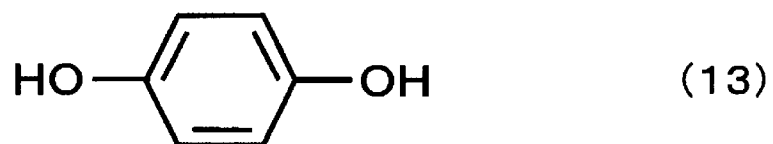
[化12]



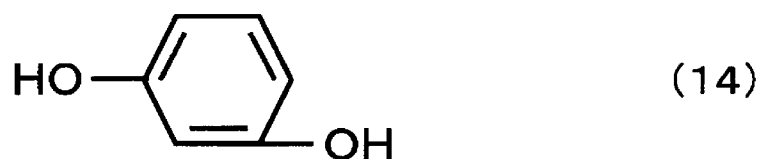
で表される化合物の少なくとも１種をさらに含む、本発明第十の全芳香族ポリエステル製造方法に関する。

[0019] 本発明の第十二は、芳香族ジオールが、化学式（１３）、化学式（１４）、化学式（１５）、および化学式（１６）：

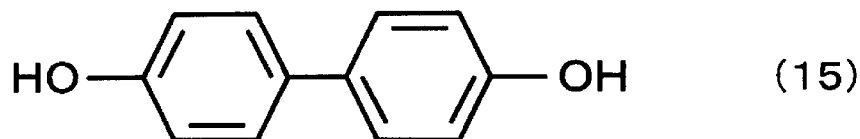
[化13]



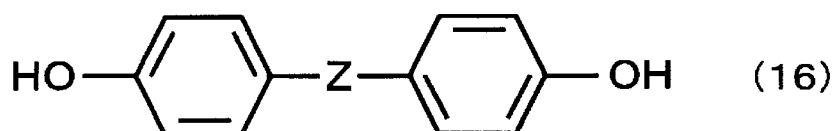
[化14]



[化15]



[化16]



(式中、Zは、炭化水素基、酸素原子、硫黄原子の少なくとも1種を含む原子数1以上20以下の2価の置換基であり、前記置換基にはハロゲン原子が結合してもよく、但し、Zはカルボニル基—C(=O)—ではない)で表される化合物の少なくとも1種をさらに含む、本発明第十または十一の全芳香族ポリエステルの製造方法に関する。

[0020] 本発明の第十三は、80モル%≦[化学式(9)で表される化合物+化学式(12)で表される化合物]≦100モル%で用いる、本発明第十乃至十二のいずれかに記載の全芳香族ポリエステルの製造方法に関する。

[0021] 本発明の第十四は、前記化学式(9)で表される化合物を50モル%、前記化学式(12)で表される化合物を30～45モル%、前記化学式(15)で表される化合物を5～20モル%の割合で用いる、本発明第十二に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法に関する。

[0022] 本発明の第十五は、前記化学式(9)で表される化合物を50モル%、前記化学式(12)で表される化合物を30～45モル%、前記化学式(15)で表される化合物を5～20モル%の割合で用いる、本発明第十二に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法に関する。

[0023] 本発明の第十六は、前記化学式(9)で表される化合物を50モル%、前記化学式(12)で表される化合物を30～47モル%、前記化学式(13)および(14)で表される化合物を3～20モル%の割合で用いる、本発

明第十二に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法に関する。

[0024] 本発明の第十七は、前記化学式（９）で表される化合物を３０～４７モル％、前記化学式（１２）で表される化合物を５０モル％、化学式（１０）および（１１）で表される化合物を３～２０モル％の割合で用いる、本発明第十一に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法に関する。

[0025] 本発明の第十八は、前記脱酢酸重縮合する工程において、前記芳香族ジカルボン酸と前記芳香族ジオールとを、前記芳香族ジオール中の－ＯＨ基に対し、１．０５～１．１５当量の無水酢酸の存在下で、脱酢酸重縮合する、本発明第十一乃至十七のいずれかに記載の全芳香族ポリエステルの製造方法に関する。

[0026] 本発明の第十九は、全芳香族ポリエステルの融点が３００℃以上である、本発明第十乃至十七のいずれかに記載の全芳香族ポリエステルの製造方法に関する。

発明の効果

[0027] 本発明に係る全芳香族ポリエステルは、耐熱性（高融点、高ガラス転移温度）、射出成形性、靱性、耐摩耗性に優れる。各種機械部品の構造材料として特に、ベアリング、歯車、シャーシー等の構成材料として有用である。

発明を実施するための形態

[0028] （結晶性全芳香族ポリエステル）

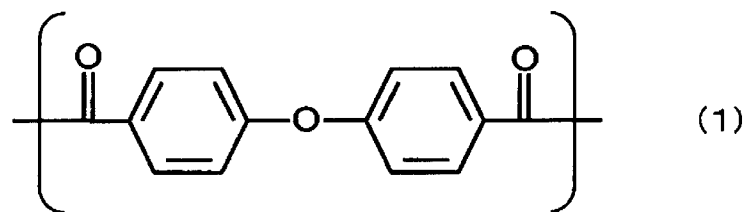
本発明に係る結晶性全芳香族ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの重縮合体であって、特定の「分子内にエーテル基を有する芳香族ジカルボン酸」由来の構造単位と特定の「分子内にカルボニル基（ケトン基）を有する芳香族ジオール」由来の構造単位とを、主たる繰り返し構造単位として含むものである。本発明においては、耐熱性や機械的特性の観点から、結晶性全芳香族ポリエステルの全構造単位中、特定の「分子内にエーテル基を有する芳香族ジカルボン酸」由来の構造単位と特定の「分子内にカルボニル基（ケトン基）を有する芳香族ジオール」由来の構造単位とを合計で８０モル％以上１００モル％以下とすることが好ましく、８５モル％以上

95モル%以下とすることがより好ましい。

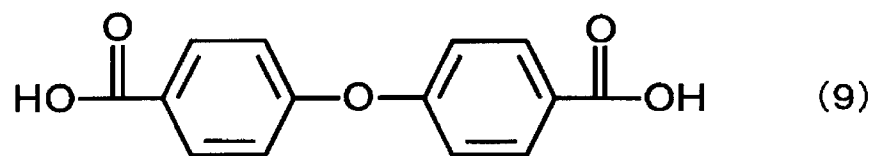
[0029] (芳香族ジカルボン酸)

本発明に係る全芳香族ポリエステル中の「分子内にエーテル基を有する芳香族ジカルボン酸」由来の構造単位は、化学式(1)であり、これは、例えば、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル(化学式(9))を用いて得ることができる。

[0030] [化17]

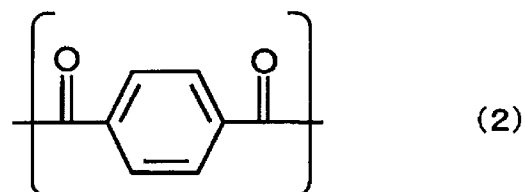


[0031] [化18]



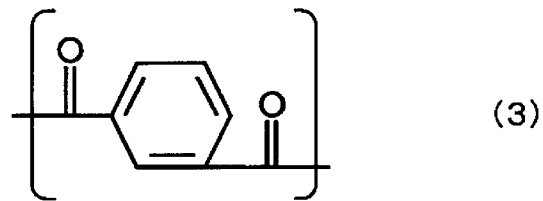
[0032] 本発明においては、化学式(1)で表される構造単位の一部を、化学式(2)、化学式(3)で表される構造単位のいずれかで置き換えても良い。これらの構造単位は、それぞれ、例えば、テレフタル酸(化学式(10))およびその誘導体、イソフタル酸(化学式(11))およびその誘導体、を用いて得ることができる。

[0033] [化19]

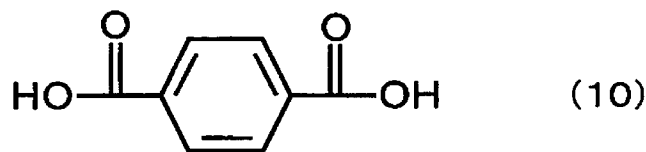


[0034]

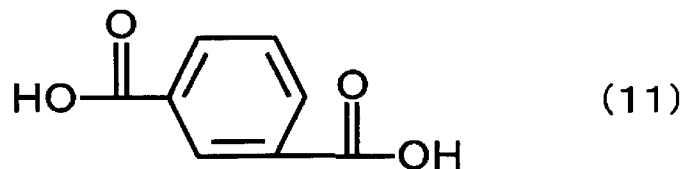
[化20]



[0035] [化21]



[0036] [化22]



[0037] 本発明者の検討に因れば、本発明に係る全芳香族ポリエステル製造において、化学式(10)および／または化学式(11)で表される化合物は反応性が高く、全芳香族ポリエステルの重縮合ポリマーの中に効果的に導入され、結晶性部位の中に非晶部位を存在させる事が可能となり、靱性を高める効果がある。

また、具体的には、前記効果を得る観点から、全芳香族ポリエステル中の化学式(2)および／または化学式(3)で表される構造単位の含量を3～20モル%とすることが好ましく、5～20モル%とすることがより好ましい。さらに、3モル%以上であれば、十分な導入効果が得られ、また20%以下であれば、本発明に係る全芳香族ポリエステルは耐摩耗性が優れるため、好ましい。この場合、好ましい組合せの例としては、本発明に係る全芳香族ポリエステル中の組成比は、化学式(1)で表される構造単位を30～47モル%、化学式(4)で表される構造単位を50モル%、化学式(2)お

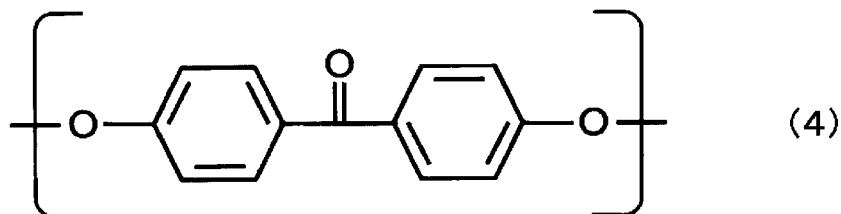
よび（３）で表される構造単位の１種または２種合計を３～２０モル％である。

[0038] なお、化学式（２）で表される構造単位は耐熱性の維持に優れ、化学式（３）で表される構造単位は靱性の維持に優れるので、目的に合わせて、含有量を決定する。

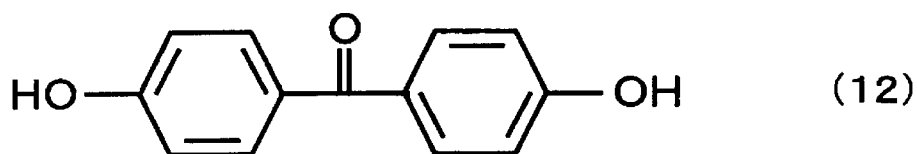
[0039] （本発明に係る芳香族ジオール）

本発明に係る全芳香族ポリエステル中の「分子内にカルボニル基（ケトン基）を有する芳香族ジオール」由来の構造単位は化学式（４）であり、これは、例えば、４，４'-ジヒドロキシベンゾフェノン（化学式（１２））を用いて得ることができる。

[0040] [化23]



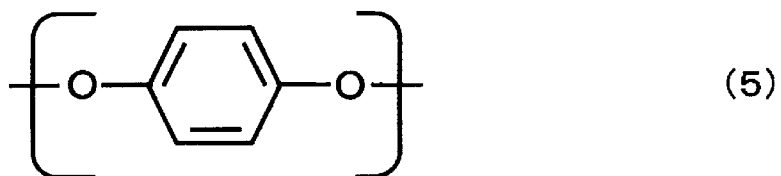
[0041] [化24]



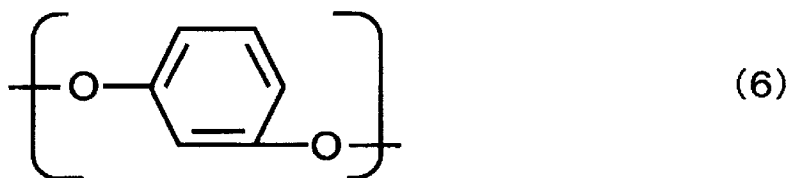
[0042] 本発明においては、化学式（４）で表される構造単位の一部を、化学式（５）、化学式（６）、化学式（７）で表される構造単位のいずれかで置き換えても良い。これらの構造単位は、それぞれ、例えば、ヒドロキノン（化学式（１３））およびその誘導体、レゾルシノール（化学式（１４））およびその誘導体、４，４'-ジヒドロキシビフェニル（化学式（１５））およびその誘導体を用いて得ることができる。

[0043]

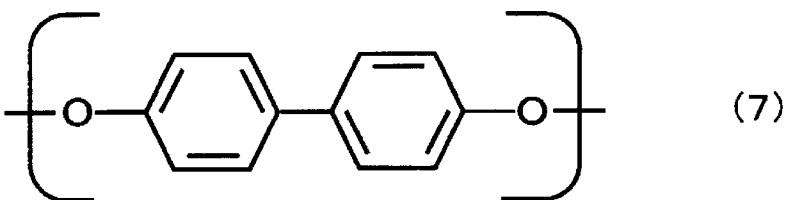
[化25]



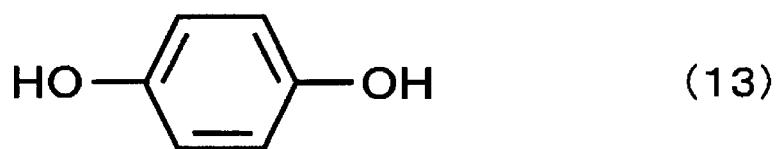
[化26]



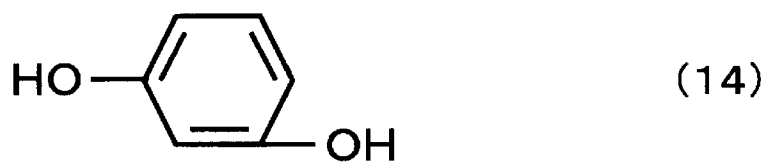
[化27]



[化28]

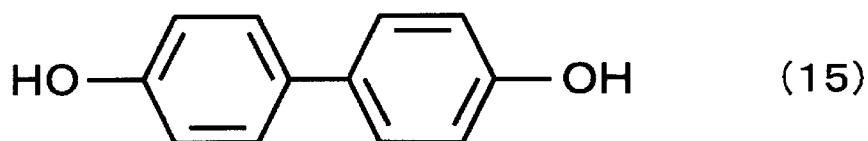


[0044] [化29]



[0045]

[化30]



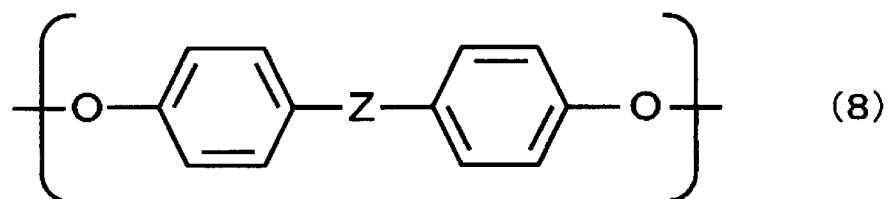
[0046] 本発明者の検討に因れば、本発明に係る全芳香族ポリエステルの製造において、化学式（１３）、化学式（１４）、化学式（１５）で表される化合物は反応性が高く、全芳香族ポリエステルの重縮合反応の進行を早めてポリマーの中に効果的に導入され、結晶性部位の中に非晶部位を存在させる事が可能となり、靱性を高める効果がある。

また、具体的には、前記効果を得る観点から、全芳香族ポリエステル中の化学式（５）、化学式（６）、化学式（７）で表される構造単位の組成を３～２０モル%とすることが好ましく、５～２０モル%とすることがより好ましい。さらに、３モル%以上であれば、十分な導入効果が得られ、また２０%以下であれば、本発明に係る全芳香族ポリエステルは耐摩耗性に優れるため、好ましい。この場合、好ましい組合せの例は、本発明に係る全芳香族ポリエステル中の組成比は、化学式（１）で表される構造単位を５０モル%、化学式（４）で表される構造単位を３０～４７モル%、化学式（５）および（６）で表される構造単位の１種または２種合計を３～２０モル%であり、或いは、化学式（１）で表される構造単位を５０モル%、化学式（４）で表される構造単位を３０～４５モル%、化学式（７）で表される構造単位を５～２０モル%である。

[0047] なお、化学式（５）、化学式（７）で表される構造単位は耐熱性の維持に優れ、化学式（６）、化学式（７）で表される構造単位は靱性の維持に優れるので、目的に合わせて、含有量を決定する。

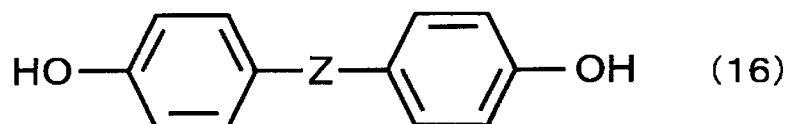
[0048] 本発明においては、化学式（４）で表される構造単位の一部を、化学式（８）で表される構造単位で置き換えても良い。これら構造単位は、芳香族ジオールおよびその誘導体（化学式（１６））、を用いて得ることができる。

[0049] [化31]



ここで、Zは、炭化水素基、酸素原子、硫黄原子の少なくとも1種を含む原子数1以上20以下の2価の置換基であり、当該置換基にはハロゲン原子が結合してもよい。但し、Zはカルボニル基（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）ではない、すなわち、化学式（8）には化学式（4）は含まれない。

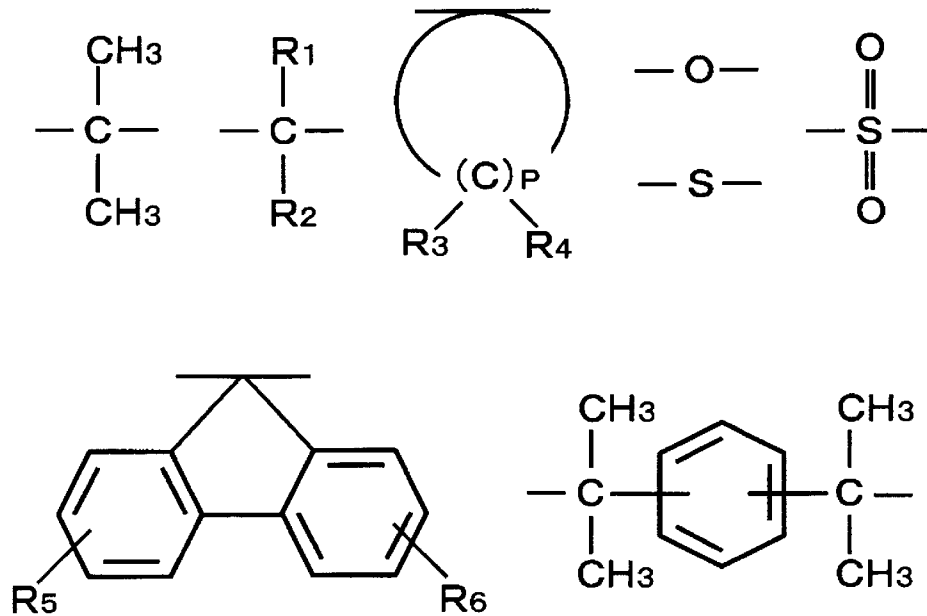
[0050] [化32]



ここで、Zは、炭化水素基、酸素原子、硫黄原子の少なくとも1種を含む原子数1以上20以下の2価の置換基であり、当該置換基にはハロゲンが結合してもよい。但し、Zはカルボニル基（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）ではない、すなわち、化学式（16）には化学式（12）は含まれない。

[0051] 化学式（16）に該当する化合物は、市場から多数入手できる。「Z」の具体例は、以下のとおりである。

[化33]

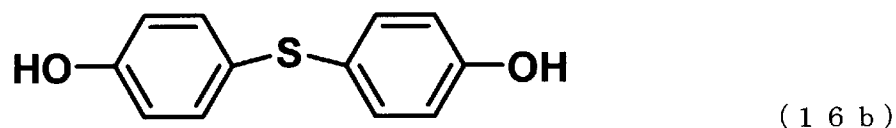
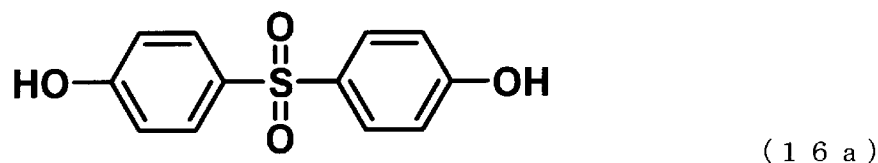
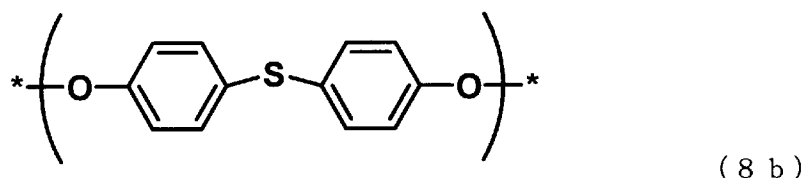
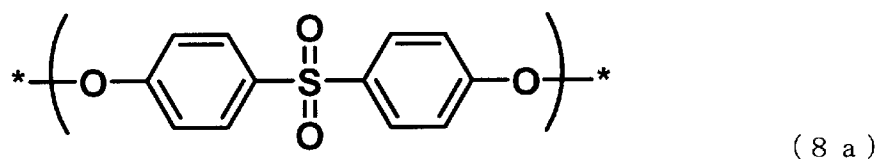


ここで、 R_1 および R_2 は、水素原子または炭素数1から10の炭化水素基であり、 R_3 および R_4 は、水素原子または炭素数1から3のアルキル基であり、 p は4から7の整数であり、 R_5 および R_6 は、水素原子、炭素数1から3のアルキル基、ハロゲン原子のいずれかである。

中でも、化学式(4)で表される構造単位の一部を、化学式(8a)および化学式(8b)のいずれかで表される構造単位で置き換えても良い。これらの構造単位は、それぞれ、例えば、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(化学式(16a))およびその誘導体、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド(化学式(16b))を用いて得ることができる。

[0052]

[化34]



[0053] 本発明者の検討に因れば、本発明に係る全芳香族ポリエステルの製造において、化学式(16)は、2つの芳香環の連結部分が屈曲しており、構造材料としての靱性を高める効果がある。具体的には、全構造単位中の化学式(8)で表される構造単位の含量を3~20モル%とすることが好ましい。3モル%以上であれば十分な靱性が得られ、20%以下であれば嵩高さが耐熱性に悪影響を与えるのを抑制することができる。

[0054] なお、化学式(16)における「Z」は、上記観点から、水素元素を除いて、連結基を構成する主鎖原子数は、6以下、好ましくは3以下である。

[0055] 以上、個々の構造単位について述べたが、分子構造全体を俯瞰した場合、化学式(1)と化学式(4)から構成される構造単位のエステル結合を主たる繰り返し単位とすることで、また、主鎖中の芳香族環に置換基を設けないことで、所謂、「PEEK」の靱性を保持し、且つ、エステル結合に由来する、全芳香族ポリエステルの耐熱性(融点、ガラス転移温度)、射出成形加

工性の両特性が効率的にかつバランスよく発揮されているものと考えている。

[0056] 本発明に係る結晶性全芳香族ポリエステル製造においては、本発明に係る結晶性全芳香族ポリエステルの高融点、高結晶性を達成し、かつ構成材料としての靱性と耐摩耗性の効果を十分に得るため、特定の溶媒中での無水酢酸存在下での溶液重合および／あるいは前記溶液重合と固相重合の２段重合による製造方法を用いることが好ましい。

溶媒としては、高温で安定であり、生成したポリマーを溶解できる、高沸点極性溶媒、例えば、ジフェニルスルホン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、N-メチル-2-ピロリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、が好ましく、特に、ジフェニルスルホンがより好ましい。

[0057] また、芳香族ジオールの全水酸基に対し、1.05～1.15モル当量の無水酢酸を存在させて酢酸還流下に溶液重合を行うことが好ましい。添加する無水酢酸のモル当量数を上記範囲に調整することで、反応の進行を促進することができる。

[0058] 溶液重合により得られた重合体については、冷却固化後、粉碎してパウダー状もしくはフレーク状にした後に、アセトン等で繰り返し洗浄して、使用した溶媒を除去後、乾燥機で乾燥させる。

[0059] さらに固相重合を行う場合は、公知の固相重合方法、例えば、窒素などの不活性ガス雰囲気下もしくは真空下において、プレポリマーが融着しない範囲で所定温度（融点から少なくとも5℃以上低温）まで昇温させて、脱酢酸重縮合を進行させる。固相重合は、攪拌しながら行ってもよく、また攪拌することなく静置した状態で行ってもよい。

[0060] 重合反応において触媒は使用してもよいし、また使用しなくてもよい。使用する触媒としては、ポリエステルの重縮合用触媒として従来公知のものを使用することができ、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモンなどの金

属塩触媒、N-メチルイミダゾールなどの有機化合物触媒等が挙げられる。

[0061] 溶液重合における重合反応装置は特に限定されるものではないが、一般の高粘度流体の反応に用いられる反応装置が好ましく使用される。これらの反応装置の例としては、例えば、錨型、多段型、螺旋帯型、螺旋軸型等、あるいはこれらを変形した各種形状の攪拌翼をもつ攪拌装置を有する攪拌槽型重合反応装置、又は、ニーダー、ロールミル、バンバリーミキサー等の、一般に樹脂の混練に使用される混合装置などが挙げられる。

[0062] 本発明に係る全芳香族ポリエステルは、充填材料と混ぜて複合材料として用いても良い。上記充填材料は、繊維充填材または非繊維充填材を含んでもよい。上記充填材料として具体的には、ガラス繊維、タルク、マイカ、ガラスフレーク、クレー、セリサイト、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、黒鉛（グラファイト）、非晶質炭素、カーボンブラック、グラファイト、チタン酸カリウム、酸化チタン、炭素繊維（カーボンファイバー）、フルオロカーボン樹脂繊維、フルオロカーボン樹脂、硫酸バリウム、各種ウイスキー等が挙げられる。尚、これら例示に限定されるものではない。

[0063] 上記複合材料には、上記充填材料以外に、その他の充填材、着色剤、分散剤、可塑剤、酸化防止剤、難燃剤等を添加してもよい。

[0064] 上記複合材料には、他の高分子材料をさらに添加してもよい。他の高分子材料としては、ポリアミド、ポリアセタール、本発明以外の熱可塑性ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリイソプレン、ポリブテン、ポリ-p-キシレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリウレタン、ポリジメチルシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ABS樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリエーテルニトリル、液晶性ポリエステル、液晶性ポリエステルアミド、ポリアリレート、ポリスル

ホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミノビスマレイド、トリアジン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂など、またこれらの変性物である。

[0065] 高分子材料とフィラー剤は高温、適切には高分子材料の融点以上の温度で混合される。上記の高温は、高分子材料の分解温度よりも適切に低い。上記の高温は、好適には高分子材料の溶融吸熱の主ピーク以上である。上記の高温は、好適には少なくとも300℃、より好適には少なくとも350℃である。

[0066] 本発明に係る全芳香族ポリエステルは、公知の方法で各種成形材料、棒状成形材に成形されてもよい。成形の方法としては、射出成形、圧縮成形、押出成形、射出圧縮成形等のいずれの方法でもよく、樹脂のままでも、また上記添加剤などを添加してもよい。

また、本発明に係る全芳香族ポリエステル樹脂を公知の方法でシート、フィルム化してもよい。シート、フィルム化の方法としては、インフレーション成形、溶融押出成形、溶液キャスト成形等のいずれの方法でもよく、樹脂のままでも、また上記添加剤などを添加してもよい。単層フィルムでもよく、異種材料との多層フィルムでもよい。溶融押出成形、溶液キャスト成形を行ったシート、フィルムを寸法安定性、機械特性を改良する目的で、単軸、または二軸にて延伸処理をしてもよい。

[0067] また、本発明に係る全芳香族ポリエステル樹脂を公知の方法で、被塗装物の表面に粉体塗装しても良い。これらの中でも、流動浸漬法、溶射法、静電粉体法などが好ましい。例えば、静電粉体塗装により、本発明に係る全芳香族ポリエステル樹脂の粉体を均一に付着後、電気オーブン等で350℃から400℃程度で溶融し、その後電気オーブンから取り出し、急冷する。結晶状態を安定させること及び残留応力の除去を目的に、アニール処理が行ってもよい。また、単独で、あるいは2種以上上記高分子材料を用いて粉体塗装を行う。

[0068] また、本発明に係る全芳香族ポリエステル樹脂をマトリックス樹脂として

、公知の方法で炭素繊維集合体に含浸してCFRPを得る事ができる。例えば、レジン・トランスファー成形（RTM）、バキューム・アシスティッド・レジントランスファー成形（VaRTM）またはリアクション・インジェクション成形（RIM）等が挙げられる。更に、マトリックス樹脂を含浸した後射出成形したり、プレス成形することもでき、マトリックス樹脂をプレス成形により含浸させることもできる。

実施例

[0069] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0070] 本発明に係る全芳香族ポリエステル製造例を以下に示す。

[0071] （実施例1 結晶性全芳香族ポリエステルAの製造）

化合物（9）：化合物（12）：化合物（15）＝50：40：10

攪拌機を有する200ml三口ガラスフラスコに、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル15.49g（0.06mol）、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン10.28g（0.048mol）4,4'-ジヒドロキシビフェニル2.23g（0.012mol）、溶媒として予め乾燥しておいたジフェニルスルホン77.55g、触媒として酢酸カリウム0.01g、及び酢酸マグネシウム0.01gを仕込み、フラスコの減圧-窒素注入を3回行って窒素置換を行った後、無水酢酸13.48g（0.132mol）を更に添加し、攪拌翼の回転速度を200rpmとし、150℃で、還流状態で2時間アセチル化反応を行った。

アセチル化終了後、酢酸留出状態にしたフラスコを180℃に昇温し、600Torrまで減圧した。その後600Torrに維持した状態で0.5℃/分で、温度を290℃まで昇温した。その後、温度を290℃に維持した状態で更に150分かけて50Torrまで減圧し、30分間キープした後、重合物をフラスコから取り出し、冷却固化した。得られた重合物を粉砕機により目開き2.0mmの篩を通過する大きさに粉砕して粗ポリマーを得た。

その得られた粗ポリマーにアセトン600mlを加え15分間攪拌し、その後ろ過をして溶媒を除去した。その操作を計4回繰り返し、含有している溶媒を除去した。その後、120℃で4時間乾燥する事でプレポリマーを得た。

[0072] 次に、上記で得られたプレポリマーを柴田科学製ガラスチューブオープンに充填し、回転させながらヒーター温度を室温から20℃/時間かけて昇温した後、320℃で温度を1時間保持して固相重縮合を行い、ポリエステル(A)を得た。

得られた全芳香族ポリエステル(A)をキャピログラフ装置に入れ、390℃で5分間熔融した後、せん断速度121S⁻¹でストランドとして押し出した。ストランドは、形状が安定しており、また、十分な強度及び靱性を示した。そのため、重縮合反応が十分に進行して、全芳香族ポリエステル(A)が高分子材料として有効なことを示した。

[0073] (実施例2 結晶性全芳香族ポリエステルBの製造)

化合物(9):化合物(12):化合物(14):=50:45:5

実施例1において、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル15.49g(0.06mol)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン11.57g(0.054mol)、レゾルシノール0.66g(0.006mol)を用いて反応を行った以外は同様に操作を行い、全芳香族ポリエステル(B)を得た。

[0074] 得られた全芳香族ポリエステル(B)をキャピログラフ装置に入れ、390℃で5分間熔融した後、せん断速度121S⁻¹でストランドとして押し出した。ストランドは、形状が安定しており、また、十分な強度及び靱性を示した。そのため、重縮合反応が十分に進行して、全芳香族ポリエステル(B)が高分子材料として有効なことを示した。

[0075] (実施例3 結晶性全芳香族ポリエステルCの製造)

化合物(9):化合物(11):化合物(12):=45:5:50

実施例1において、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル13.9

4 g (0.054 mol)、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン 12.85 g (0.06 mol)、イソフタル酸 1.00 g (0.006 mol) を用いて反応を行った以外は同様に操作を行い、全芳香族ポリエステル (C) を得た。

[0076] 得られた全芳香族ポリエステル (C) をキャピログラフ装置に入れ、390℃で5分間熔融した後、せん断速度 121 S^{-1} でストランドとして押し出した。ストランドは、形状が安定しており、また、十分な強度及び靱性を示した。そのため、重縮合反応が十分に進行して、全芳香族ポリエステル (C) が高分子材料として有効なことを示した。

[0077] (実施例4 結晶性全芳香族ポリエステルDの製造)

化合物 (9) : 化合物 (12) = 50 : 50

実施例1において、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル 15.49 g (0.06 mol)、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン 12.85 g (0.06 mol) を用いて反応を行った以外は同様に操作を行い、芳香族ポリエステル (D) を得た。

[0078] 得られた全芳香族ポリエステル (D) をキャピログラフ装置に入れ、390℃で5分間熔融した後、せん断速度 121 S^{-1} でストランドとして押し出した。ストランドは、形状が安定しており、また、十分な強度及び靱性を示した。そのため、重縮合反応が十分に進行して、全芳香族ポリエステル (D) が高分子材料として有効なことを示した。なお、上記ポリエステル (A)、(B)、(C) と比較すると、上記ポリエステル (D) の靱性は若干弱かった。

[0079] (実施例5 結晶性全芳香族ポリエステルEの製造)

化合物 (9) : 化合物 (12) : 化合物 (16a) = 50 : 40 : 10

実施例1において、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル 15.49 g (0.06 mol)、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン 12.85 g (0.048 mol)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 3.00 g (0.012 mol) を用いて反応を行った以外は同様に操作を行い、

芳香族ポリエステル（E）を得た。

[0080] 得られた全芳香族ポリエステル（E）をキャピログラフ装置に入れ、390℃で5分間熔融した後、せん断速度121 S⁻¹でストランドとして押し出した。ストランドは、形状が安定しており、また、十分な強度及び靱性を示した。そのため、重縮合反応が十分に進行して、全芳香族ポリエステル（E）が高分子材料として有効なことを示した。

[0081] （実施例6 結晶性全芳香族ポリエステルFの製造）

化合物（9）：化合物（12）：化合物（16b）＝50：40：10

実施例1において、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル15.49g（0.06モル）、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン12.85g（0.048モル）、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド2.62g（0.012モル）を用いて反応を行った以外は同様に操作を行い、芳香族ポリエステル（F）を得た。

[0082] 得られた全芳香族ポリエステル（F）をキャピログラフ装置に入れ、390℃で5分間熔融した後、せん断速度121 S⁻¹でストランドとして押し出した。ストランドは、形状が安定しており、また、十分な強度及び靱性を示した。そのため、重縮合反応が十分に進行して、全芳香族ポリエステル（F）が高分子材料として有効なことを示した。

[0083] （実施例7 結晶性全芳香族ポリエステルGの製造）

化合物（9）：化合物（12）：化合物（13）＝50：40：10

実施例1において、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル15.49g（0.06モル）、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン12.85g（0.048モル）、ハイドロキノン1.32g（0.012モル）を用いて反応を行った以外は同様に操作を行い、芳香族ポリエステル（G）を得た。

[0084] 得られた全芳香族ポリエステル（G）をキャピログラフ装置に入れ、390℃で5分間熔融した後、せん断速度121 S⁻¹でストランドとして押し出した。ストランドは、形状が安定しており、また、十分な強度及び靱性を示

した。そのため、重縮合反応が十分に進行して、全芳香族ポリエステル（G）が高分子材料として有効なことを示した。

[0085]（実施例8 結晶性全芳香族ポリエステルHの製造）

化合物（9）：化合物（12）：化合物（10）＝40：50：10

実施例1において、4，4′－ジカルボキシジフェニルエーテル12.39g（0.048モル）、4，4′－ジヒドロキシベンゾフェノン16.06g（0.06モル）、テレフタル酸1.99g（0.012モル）を用いて反応を行った以外は同様に操作を行い、芳香族ポリエステル（H）を得た。

[0086] 得られた全芳香族ポリエステル（H）をキャピログラフ装置に入れ、390℃で5分間熔融した後、せん断速度121S⁻¹でストランドとして押し出した。ストランドは、形状が安定しており、また、十分な強度及び靱性を示した。そのため、重縮合反応が十分に進行して、全芳香族ポリエステル（H）が高分子材料として有効なことを示した。

[0087]（実施例9 結晶性全芳香族ポリエステルIの製造）

化合物（9）：化合物（12）：化合物（10）：化合物（11）＝35：50：13：2

実施例1において、4，4′－ジカルボキシジフェニルエーテル10.84g（0.042モル）、4，4′－ジヒドロキシベンゾフェノン16.06g（0.06モル）、テレフタル酸1.59g（0.016モル）、イソフタル酸0.40g（0.002モル）を用いて反応を行った以外は同様に操作を行い、芳香族ポリエステル（I）を得た。

[0088] 得られた全芳香族ポリエステル（I）をキャピログラフ装置に入れ、390℃で5分間熔融した後、せん断速度121S⁻¹でストランドとして押し出した。ストランドは、形状が安定しており、また、十分な強度及び靱性を示した。そのため、重縮合反応が十分に進行して、全芳香族ポリエステル（I）が高分子材料として有効なことを示した。

[0089]（全芳香族ポリエステル、および、比較例「PEEK」（Victrex4

50 G) の特性測定)

(1) 融点およびガラス転移温度の測定

日立ハイテクサイエンス社(株)製の示差走査熱量計(DSC)により測定した。このとき、昇温速度20℃/分で室温から390℃まで昇温してポリマーを完全に融解させたあと、速度10℃/分で50℃まで降温し、更に20℃/分の速度で420℃まで昇温するときに得られる吸熱ピークの頂点を融点とした。

また、その吸熱ピークよりも低温側にある変曲点からガラス転移温度を求めた。

[0090] (実施例10 結晶性全芳香族ポリエステルAのスケールアップ製造)

化合物(9):化合物(12):化合物(15)=50:40:10

SUS316を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する内容積6Lの重合槽に、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル377.02g(1.46mol)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン250.21g(1.168mol)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル54.37g(0.292mol)、溶媒として予め乾燥しておいたジフェニルスルホン1906.18g、触媒として酢酸カリウム0.15g、及び、酢酸マグネシウム0.15gを仕込み、重合槽の減圧-窒素注入を3回行って窒素置換を行った後、無水酢酸327.91g(3.212mol)を更に添加し、攪拌翼の回転速度を70rpmとし、1.5時間かけて150℃まで昇温し、還流状態で2時間アセチル化反応を行った。

[0091] アセチル化終了後、酢酸留出状態にした重合槽を180℃に昇温し、600 Torrまで減圧した。その後600 Torrに維持した状態で0.5℃/分で、リアクター温度を290℃まで昇温した。その後、リアクター温度を290℃に維持した状態で更に150分かけて50 Torrまで減圧し、30分キープした後、重合物を重合槽の底から抜き出し、冷却固化した。得られた重合物を粉碎機により目開き2.0mmの篩を通過する大きさに粉碎して粗ポリマーを得た。

その得られた粗ポリマーにアセトン7リットルを加え20分間攪拌し、その後ろ過をして溶媒を除去した。その操作を計4回繰り返し、含有している溶媒を除去した。その後、120℃で4時間乾燥する事でプレポリマーを得た。

[0092] 次に、上記で得られたプレポリマー629gを固相重合装置に充填し、窒素を流通しながら、回転速度5rpmでヒーター温度を室温から320℃まで6時間40分間かけて昇温した後、320℃で1時間保持し、固相重縮合を行った。全芳香族ポリエステル(A)約620gを得た。

[0093] (2) 成形品特性の測定

(試験片の成形)

全芳香族ポリエステルAは、 $\phi 25\text{ mm}$ 二軸押し出し機(L/D=41)を用いて、シリンダー温度350℃、スクリー回転数100rpm、樹脂投入量4kg/hで押し出してペレットを得た。

全芳香族ポリエステルAのペレットを射出成形機(住友重機械工業製 SE18DUZ)を用いて、80×10×4mm厚の棒状成形品、及び40×40×1mm厚の板状成形品の金型を用い、シリンダー温度360℃、金型温度180℃で試験片に成形した。

「PEEK」(Victrex450G)のペレットを射出成形機(住友重機械工業製

SE18DUZ)を用いて、80×10×4mm厚の棒状成形品、及び40×40×1mm厚の板状成形品の金型を用い、シリンダー温度400℃、金型温度180℃で試験片に成形した。

[0094] (曲げ強度の測定)

上記射出成形で得た棒状試験片80mm(長さ)×10mm(幅)×4mm(厚み)を用い、ISO178に準拠して測定した。

[0095] (曲げ歪みの測定)

上記射出成形で得た棒状試験片80mm(長さ)×10mm(幅)×4mm(厚み)を用い、ISO178に準拠して、曲げ歪みを測定した。

[0096] (動摩擦係数の測定)

上記射出成形で得た板状試験片を30mm(長さ)×30mm(幅)×1mm(厚み)に切削加工した後に、JISK7218に準拠して動摩擦係数を測定した。

[0097] (耐摩耗性)

上記射出成形で得た板状試験片を30mm(長さ)×30mm(幅)×1mm(厚み)に切削加工した後に、JISK7218に準拠して摩耗量を測定した。

[0098] (ストランド強度、ストランド靱性)

キャピログラフ1D(東洋精機製)を用いて、全芳香族ポリエステル樹脂またはPEEK樹脂を、樹脂の融点+20度の温度でキャピラリー(直径φ1mm×長さ4mm)を通してストランドを得た。得られたストランドを手で曲げたり伸ばしたりして、ストランド強度、ストランド靱性を評価した。

[0099] 以下の表1に実施例1および比較例の室温および150℃における曲げ強度、曲げ歪み、動摩擦係数、摩耗量を示した。

[0100]

[表1]

【表1】	樹脂の種類	融点	ガラス転移点	曲げ強度 (室温、MPa)	曲げ歪み (室温、%)	曲げ強度 (150°C、MPa)	曲げ歪み (150°C、%)	動摩擦係数	摩耗量(mg)
実施例1	ポリエステルA	350	152	168	6.5	38	8.8	0.49	15.7
比較例1	PEEK	341	147	164	6.3	37	7.6	0.60	26.1
脚注:	ポリエステルA: DCDPE/DHBP/BP(50/40/10)								
	DCDPEは、4,4'-ジカルボキシフェニルエーテル								
	DHBPは、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン								
	BPは、4,4'-ジヒドロキシビフェニル								
	をそれぞれ表す。								

[0101] 実施例1のポリエステル樹脂Aは、比較例のPEEKと対比して、曲げ特

性は同等であり靱性を有することが確認された。更に、動摩擦係数及び、摩擦量が小さく、耐摩耗性は優れていた。また、低温度での成形が可能であった。

[0102] 以下の表 2 に、実施例 1 ～ 9 のポリエステルモノマー組成、および実施例・比較例（P E E K）の熱特性（融点およびガラス転移温度（ T_g ））、ストランド強度およびストランド靱性を示した。なお、ストランド強度およびストランド靱性は、実用上好適な性能であった場合、◎とした。

[表2]

実験番号	化合物式番号 種別	(9) 芳香族ジカルボン酸	(12) 芳香族ジオール	(15)	(14) Res	(13) HQ	(16a) BPS	(16b) DHDPS	(11) IPA	(10) TPA	物性			
											融点	ガラス転移点	ストランド強度	ストランド靱性
実施例1	ポリエステルA	50	40	10	0	0	0	0	0	0	350	152	◎	◎
実施例2	ポリエステルB	50	45	0	5	0	0	0	0	0	333	164	◎	◎
実施例3	ポリエステルC	45	50	0	0	0	0	0	5	0	338	165	◎	◎
実施例4	ポリエステルD	50	50	0	0	0	0	0	0	0	360	—	◎	◎
実施例5	ポリエステルE	50	40	0	0	0	10	0	0	0	357	185	◎	◎
実施例6	ポリエステルF	50	40	0	0	0	0	10	0	0	343	176	◎	◎
実施例7	ポリエステルG	50	40	0	0	10	0	0	0	0	340	150	◎	◎
実施例8	ポリエステルH	40	50	0	0	0	0	0	0	10	339	155	◎	◎
実施例9	ポリエステルI	35	50	0	0	0	0	0	2	13	330	153	◎	◎
比較例	PEEK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	341	147	◎	◎

DCDPEは4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル

DHBPは4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン

BPは4, 4'-ジヒドロキシビフェニル

Resはレゾルシノール

HQはハイドロキノン

BPSは4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン

DHDPSは4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド

IPAはイソフタル酸

TPAはテレフタル酸

をそれぞれ表す。

[0103] 実施例のポリエステルは、比較例のPEEKと対比して、融点、ガラス転

移温度、および耐熱性の点で同等以上の優れた性能を示した。また、実施例のポリエステルおよび比較例のP E E Kのいずれも、ストランド特性が同様に優れていた。

産業上の利用可能性

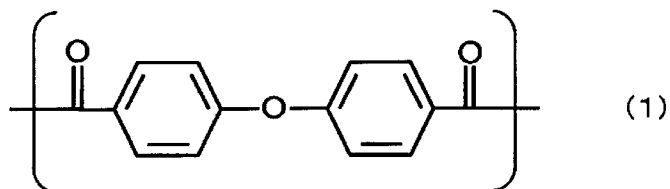
[0104] 本発明に係る全芳香族ポリエステルを含む樹脂組成物は、耐熱性、靱性、および、耐摩耗性に優れる。そのため、該樹脂組成物は、各種機械部品、自動車部品、電気電子部品の構成材料として、特に、各種ベアリング、各種歯車、各種ギア、各種バルブ、シャーシー、軸受け、ワッシャー、スラストワッシャー、シールリング、ガイドリング、ベーンポンプ部品、E S C部品、インペラピストンリング、シフトフォーク、F O U P、電線の被覆、スピーカー振動板、絶縁フィルム、各種医療器具、航空機などの結束バンド、クランプ、チューブ、防音断熱フィルム、構造材等に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの重縮合体である結晶性全芳香族ポリエステルであって、

前記芳香族ジカルボン酸由来の構造単位が、化学式（１）：

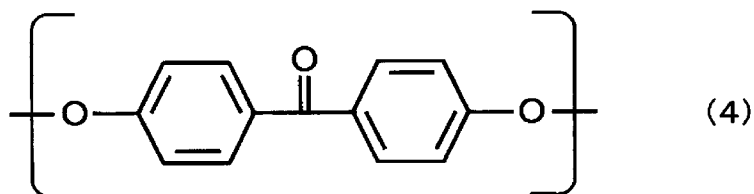
[化1]



で表される構造単位を含み、

前記芳香族ジオール由来の構造単位が、化学式（４）：

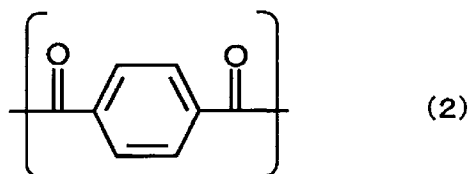
[化2]



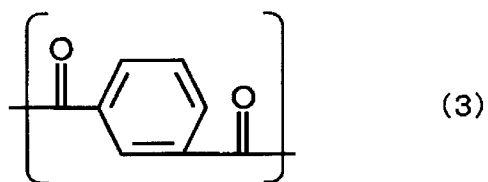
で表される構造単位を含む、全芳香族ポリエステル。

[請求項2] 前記芳香族ジカルボン酸由来の構造単位が、化学式（２）および化学式（３）：

[化3]



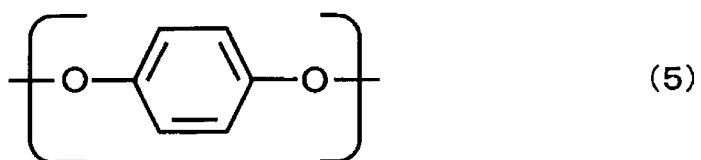
[化4]



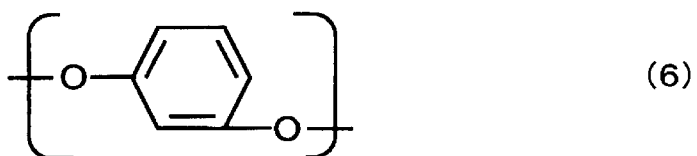
で表される構造単位の少なくとも1種をさらに含む、請求項1に記載の全芳香族ポリエステル。

[請求項3] 前記芳香族ジオール由来の構造単位が、化学式(5)、化学式(6)、化学式(7)、および化学式(8)：

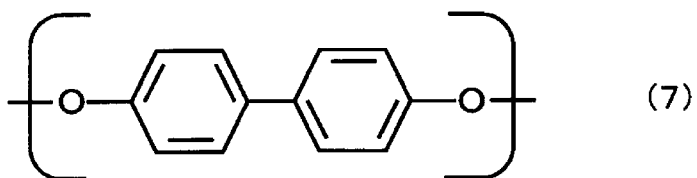
[化5]



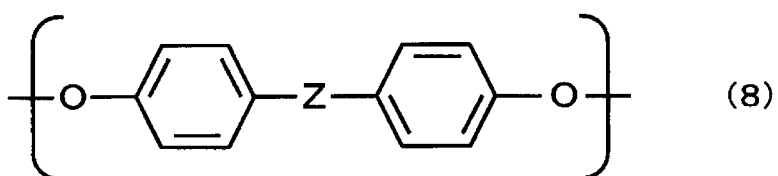
[化6]



[化7]



[化8]



(式中、Zは、炭化水素基、酸素原子、および硫黄原子の少なくとも1種を含む原子数1～20の2価の置換基であり、前記置換基にはハロゲン原子が結合してもよく、但し、Zはカルボニル基—C(=O)—ではない)

で表される構造単位の少なくとも1種をさらに含む、請求項1または2に記載の全芳香族ポリエステル。

[請求項4] 80モル%≦[化学式(1)で表される構造単位+化学式(4)で表される構造単位]≦100モル%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の全芳香族ポリエステル。

[請求項5] 前記化学式(1)で表される構造単位を50モル%、前記化学式(4)で表される構造単位を30～45モル%、前記化学式(7)で表される構造単位を5～20モル%の割合で含有する、請求項3に記載の全芳香族ポリエステル。

[請求項6] 前記化学式(1)で表される構造単位を50モル%、前記化学式(4)で表される構造単位を30～45モル%、前記化学式(8)で表される構造単位を5～20モル%の割合で含有する、請求項3に記載の全芳香族ポリエステル。

[請求項7] 前記化学式(1)で表される構造単位を50モル%、前記化学式(4)で表される構造単位を30～47モル%、前記化学式(5)および(6)で表される構造単位の1種または2種合計を3～20モル%の割合で含有する、請求項3に記載の全芳香族ポリエステル。

[請求項8] 前記化学式(1)で表される構造単位を30～47モル%、前記化学式(4)で表される構造単位を50モル%、化学式(2)および(3)で表される構造単位の1種または2種合計を3～20モル%の割合で含有する、請求項2に記載の全芳香族ポリエステル。

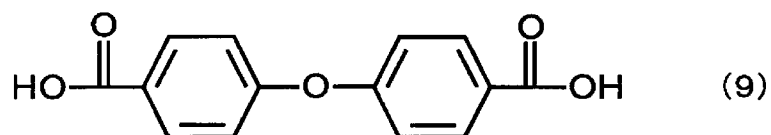
[請求項9] 前記全芳香族ポリエステルの融点が300℃以上である、請求項1～8のいずれか一項に記載の全芳香族ポリエステル。

[請求項10] 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの重縮合体である結晶性全

芳香族ポリエステルの製造方法であって、

前記芳香族ジカルボン酸が、化学式（９）：

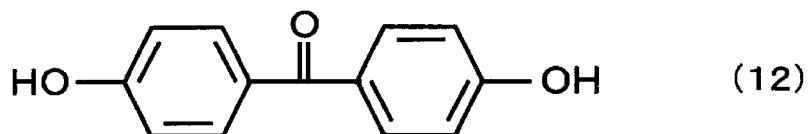
[化9]



で表される化合物を含み、

前記芳香族ジオールが化学式（１２）：

[化10]

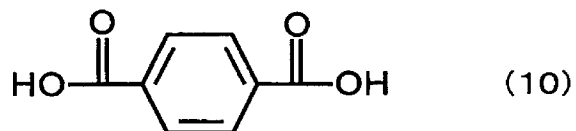


で表される化合物を含み、

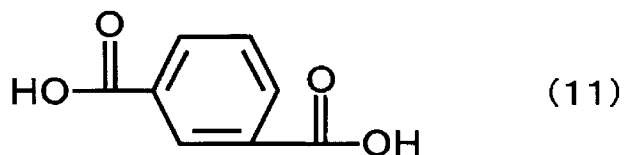
前記芳香族ジカルボン酸と前記芳香族ジオールとを、無水酢酸の存在下で、脱酢酸重縮合する工程を含む、
全芳香族ポリエステルの製造方法。

[請求項11] 前記芳香族ジカルボン酸が、化学式（１０）および化学式（１１）：

[化11]



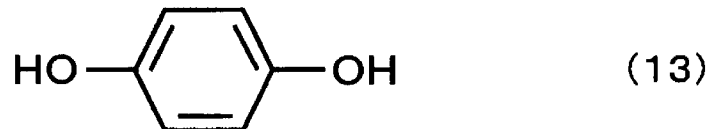
[化12]



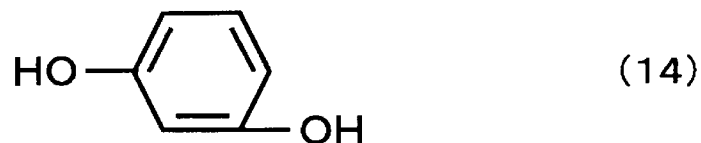
で表される化合物の少なくとも１種をさらに含む、請求項１０に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

[請求項12] 前記芳香族ジオールが、化学式（１３）、化学式（１４）、化学式（１５）、および化学式（１６）：

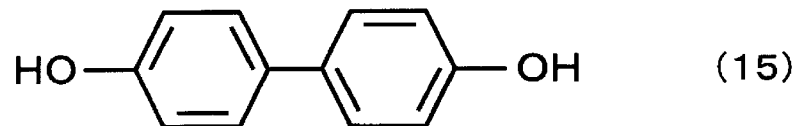
[化13]



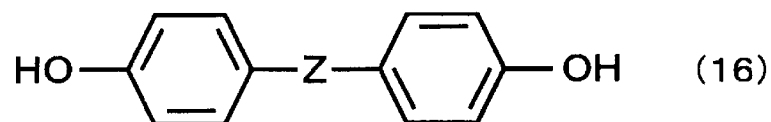
[化14]



[化15]



[化16]



（式中、Zは、炭化水素基、酸素原子、および硫黄原子の少なくとも１種を含む原子数１～２０の２価の置換基であり、前記置換基にはハロゲン原子が結合してもよく、但し、Zはカルボニル基（－C（＝O）－）ではない）

で表される化合物の少なくとも１種をさらに含む、請求項１０または１１に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

[請求項13] ８０モル％≦〔化学式（９）で表される化合物＋化学式（１２）で

表される化合物] ≤ 100 モル%で用いる、請求項 10～12 のいずれか一項に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

[請求項14] 前記化学式(9)で表される化合物を50モル%、前記化学式(12)で表される化合物を30～45モル%、前記化学式(15)で表される化合物を5～20モル%の割合で用いる、請求項12に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

[請求項15] 前記化学式(9)で表される化合物を50モル%、前記化学式(12)で表される化合物を30～45モル%、前記化学式(16)で表される化合物を5～20モル%の割合で用いる、請求項12に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

[請求項16] 前記化学式(9)で表される化合物を50モル%、前記化学式(12)で表される化合物を30～47モル%、前記化学式(13)および(14)で表される化合物の1種または2種合計を3～20モル%の割合で用いる、請求項12に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

[請求項17] 前記化学式(9)で表される化合物を30～47モル%、前記化学式(12)で表される化合物を50モル%、化学式(10)および(11)で表される化合物の1種または2種合計を3～20モル%の割合で用いる、請求項11に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

[請求項18] 前記脱酢酸重縮合する工程において、前記芳香族ジカルボン酸と前記芳香族ジオールとを、前記芳香族ジオール中の-OH基に対し、1.05～1.15当量の無水酢酸の存在下で、脱酢酸重縮合する、請求項10～17のいずれか一項に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

[請求項19] 前記全芳香族ポリエステルの融点が300℃以上である、請求項10～18のいずれか一項に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/672(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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/115043 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; paragraphs [0031] to [0038], [0051] to [0052]; examples & US 2013/0056681 A1 claims; paragraphs [0032] to [0035], [0046]; examples & CN 102803380 A & KR 10-2013-0061664 A & TW 201211103 A	1-19
A	WO 2013/092667 A1 (TEIJIN ARAMID B.V.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims; example 3 (Family: none)	1-19

☒ 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
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059865

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-169625 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 29 June 1990 (29.06.1990), claims; example 9 (Family: none)	1-19
A	JP 62-223224 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 01 October 1987 (01.10.1987), claims; page 3, lower left column, line 16 to page 4, upper left column, line 5; examples (Family: none)	1-19
A	JP 57-102924 A (Toray Industries, Inc.), 26 June 1982 (26.06.1982), claims; examples (Family: none)	1-19
A	JP 2009-108180 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 May 2009 (21.05.2009), claims; paragraphs [0019] to [0024] (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G63/672(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. 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/115043 A1 (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2011.09.22, 特許請求の範囲, [0031]-[0038], [0051]-[0052], 実施例 & US 2013/0056681 A1, 特許請求の範囲, [0032]-[0035], [0046], 実施例 & CN 102803380 A & KR 10-2013-0061664 A & TW 201211103 A	1-19
A	WO 2013/092667 A1 (TEIJIN ARAMID B.V.) 2013.06.27, 特許請求の範囲, 実施例 3 (ファミリーなし)	1-19

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

06.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

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
A	JP 2-169625 A (三井石油化学工業株式会社) 1990. 06. 29, 特許請求の範囲, 実施例 9 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 62-223224 A (三井石油化学工業株式会社) 1987. 10. 01, 特許請求の範囲, 第 3 頁左下欄 16 行-第 4 頁左上欄 5 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 57-102924 A (東レ株式会社) 1982. 06. 26, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2009-108180 A (住友化学株式会社) 2009. 05. 21, 特許請求の範囲, [0019]-[0024] (ファミリーなし)	1-19