

(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
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/141272 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/80 (2006.01) *C08G 63/60* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060075
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)
- (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 2011-091591 2011 年 4 月 15 日(15.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石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二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 西村 紀一郎(NISHIMURA Kiichiro) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 石 ▲ろ ▼(SHI Lu) [CN/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 室内 聡士(MUROUCHI Satoshi) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番

1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

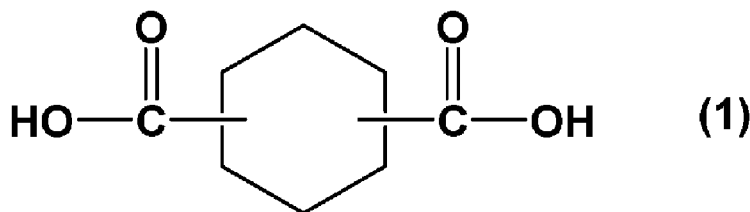
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: PRODUCTION METHOD FOR LIQUID CRYSTAL POLYESTER

(54) 発明の名称: 液晶ポリエステルの製造方法



(57) Abstract: This production method for liquid crystal polyester produces a liquid crystal polyester by the melt polycondensation of a composition containing a dicarboxylic acid compound, a hydroxycarboxylic acid compound, and a dihydroxy compound, after which the obtained reaction product undergoes solid phase polycondensation to produce the liquid crystal polyester. The composition contains 2-30 mol% of a dicarboxylic acid compound represented by formula (1), and 40-80 mol% of p-hydroxy benzoic acid relative to the total of the dicarboxylic acid compound, the hydroxycarboxylic acid compound, and the dihydroxy compound. The polycondensation temperature of the melt polycondensation is 315°C or lower, and the polycondensation temperature of the solid phase polycondensation is 315°C or lower.

(57) 要約: 本発明の液晶ポリエステルの製造方法は、ジカルボン酸化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物及びジヒドロキシ化合物が含まれる組成物を熔融重縮合し、得られた反応生成物を固相重縮合することによって液晶ポリエステルを製造する方法であって、上記組成物が、上記ジカルボン酸化合物、上記ヒドロキシカルボン酸化合物及び上記ジヒドロキシ化合物の合計を基準として、下記式(1)で表されるジカルボン酸化合物を2～30モル%及びp-ヒドロキシ安息香酸を40～80モル%含み、上記熔融重縮合の重縮合温度が315℃以下であり、上記固相重縮合の重縮合温度が315℃以下である。

WO 2012/141272 A1

明 細 書

発明の名称：液晶ポリエステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液晶ポリエステルの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、繊維、フィルムもしくは成形品用等において、耐熱性、機械的特性、耐薬品性等に優れた材料が求められている。これらに対応する材料として液晶性ポリマーが注目されている。その一種として、芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸化合物と、芳香族ジオールを含むジヒドロキシ化合物とを縮重合して製造される液晶ポリエステルがある。

[0003] 液晶ポリエステルの組成については、ポリマー特性の向上を目的とした検討がこれまでにこなされている。例えば、液晶ポリエステルの機械的特性を向上させる目的で、*p*-ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸化合物や、シクロヘキサンジカルボン酸成分を含有する液晶ポリエステルが提案されている（例えば、下記特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平2-004822号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、上記のような液晶ポリエステルは、通常、原料モノマーを反応容器に仕込んで加熱溶融して攪拌混合しながら縮重合反応を進める溶融縮重合によって製造される。このような溶融縮重合においては、反応が進行し重合度（分子量）増大によって重合体（ポリマー）の融点が上昇するので、溶融状態を保ちながら反応を均一に進めるため反応温度を上げていく必要がある。

[0006] しかし、上記の工程で耐熱性や機械的特性を確保するために重合度を高め

ていくと、熱履歴によって液晶ポリエステルが茶色に着色しやすくなってしまう。

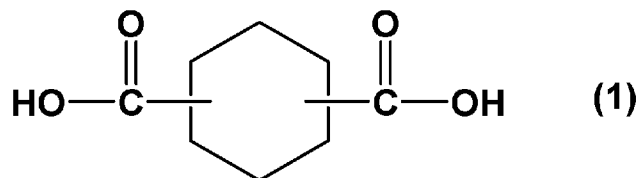
[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、十分な耐熱性及び機械的特性を有し、且つ着色が十分抑制された液晶ポリエステルを得ることができる液晶ポリエステルの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の化合物を含む組成物を特定の温度で溶融重縮合し、得られた反応生成物を特定の温度で固相重縮合することによって、十分な耐熱性及び機械的特性を有しながらも着色が十分抑制された液晶ポリエステルが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明の液晶ポリエステルの製造方法は、ジカルボン酸化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物及びジヒドロキシ化合物が含まれる組成物を溶融重縮合し、得られた反応生成物を固相重縮合することによって液晶ポリエステルを製造する方法であって、上記組成物が、上記ジカルボン酸化合物、上記ヒドロキシカルボン酸化合物及び上記ジヒドロキシ化合物の合計を基準として、下記式(1)で表されるジカルボン酸化合物を2～30モル%及びp-ヒドロキシ安息香酸を40～80モル%含み、上記溶融重縮合の重縮合温度が315℃以下であり、上記固相重縮合の重縮合温度が315℃以下である。

[0010] [化1]



[0011] 本発明の液晶ポリエステルの製造方法によれば、上記構成を有することにより、十分な耐熱性及び機械的特性を有しながらも着色が十分抑制された色の良い液晶ポリエステルを得ることができる。このような効果を得ることができる理由を本発明者らは以下のとおり考えている。まず、上記特定の組成

物の熔融重縮合を上記の温度範囲に抑えて低い重合度で行うことにより、溶融体（液）の攪拌が容易となり重合度のばらつきが抑制できることが考えられる。そして、重合度が均一な反応生成物を固相重縮合に供することにより、上記の温度範囲に抑えても耐熱性や機械的特性が十分確保される重合度のポリマーを十分得ることができ、着色も十分抑制できることが考えられる。

[0012] ところで、LED（発光ダイオード）発光装置においてはLEDの光利用率を高めるために、LED素子の周囲にリフレクター（白色の反射枠）が設けられる。LEDリフレクター用の成形材料として、液晶ポリエステルと、酸化チタンなどの白色顔料とを配合した液晶ポリエステル樹脂組成物が用いられることがある。このとき液晶ポリエステルの着色の度合いが大きいと、リフレクターの光反射率を十分確保するためには白色顔料の配合量を高める必要がある。また、白色顔料の配合量の増加はリフレクターの物性に影響することもある。これに対して、本発明の液晶ポリエステルの製造方法によれば、特定の組成物を用いて熔融重縮合及び固相重縮合における反応温度を上記のとおり調整することにより、十分な機械的特性及び耐熱性を有しつつ着色が一層抑制された液晶ポリエステルを得ることができる。本発明の方法により得られる液晶ポリエステルを用いることにより、白色顔料の配合量を増加することなしに或いは低減しても十分な光反射率を得ることができ、耐光性、機械的特性及び耐熱性を更に高水準で満足する成形体を得ることが容易となる。

[0013] また、液晶ポリエステルが上記の用途に用いられる場合、本発明の方法により得られる液晶ポリエステルによれば、波長480nmの光に対して十分な光反射率が得られるのみならず、LEDの素子から発生する光による変色が少なく光反射率が低下しにくいという知見を本発明者らは得ている。

[0014] 本発明の液晶ポリエステルの製造方法において、溶融時の液晶性の発現および耐熱性の観点から、上記組成物が、上記ジカルボン酸化合物、上記ヒドロキシカルボン酸化合物及び上記ジヒドロキシ化合物の合計を基準として、上記式（1）で表されるジカルボン酸化合物を10～30モル%、p-ヒド

ロキシ安息香酸を40～80モル%、及び下記一般式(2)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物を10～30モル%含んでなるものであることが好ましい。

[0015] [化2]



[式(2)中、Xは芳香環を有する2価の基を示す。]

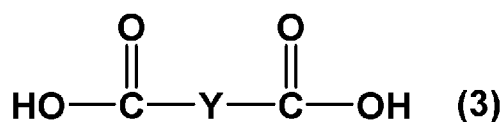
[0016] また、耐熱性、成形加工性の観点から、上記液晶ポリエステルが、上記式(1)で表されるジカルボン酸化合物を2～29モル%、p-ヒドロキシ安息香酸を40～80モル%、下記一般式(2)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物を10～30モル%、及び下記一般式(3)で表される芳香族ジカルボン酸化合物を1～28モル%含んでなるものであり、上記一般式(3)で表される芳香族ジカルボン酸化合物としてイソフタル酸を1モル%以上含むことが好ましい。

[0017] [化3]



[式(2)中、Xは芳香環を有する2価の基を示す。]

[0018] [化4]



[式(3)中、Yは芳香環を有する2価の基を示す。]

発明の効果

[0019] 本発明によれば、十分な耐熱性及び機械的特性を有し、且つ着色が十分抑制された液晶ポリエステルを得ることができる液晶ポリエステルの製造方法を提供することができる。

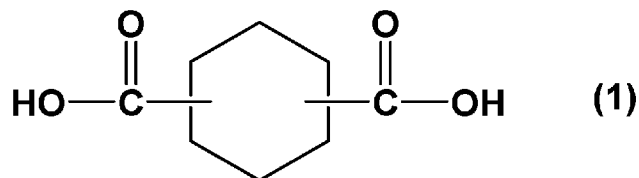
発明を実施するための形態

[0020] 本実施形態の液晶ポリエステル（以下「LCP」という場合もある。）の製造方法は、ジカルボン酸化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物及びジヒドロキシ化合物が含まれる組成物を溶融重縮合する第1工程と、第1工程で得られた反応生成物を固相重縮合する第2工程と、を備える。

[0021] まず、液晶ポリエステルの原料であり、上記第1工程の溶融重縮合に供される組成物について説明する。

[0022] 本実施形態に係る組成物は、ジカルボン酸化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物及びジヒドロキシ化合物の合計を基準として、下記式（1）で表されるジカルボン酸化合物を2～30モル％及びp-ヒドロキシ安息香酸を40～80モル％含む。

[0023] [化5]



[0024] 上記式（1）で表されるジカルボン酸化合物としては、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種を組み合わせる用いることができる。

[0025] 上記組成物における上記式（1）で表されるジカルボン酸化合物の上記含有割合が2モル％を下回ると、十分な機械的特性や耐光性能が得られず、30モル％を超えると、十分な耐熱性や成形加工性が得られない。耐光性、機械的特性、耐熱性、及び成形加工性のバランスの観点から、式（1）で表されるジカルボン酸化合物の含有割合は、ジカルボン酸化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物及びジヒドロキシ化合物の合計を基準として、5～25モル％であることが好ましく、15～20モル％であることがより好ましい。

[0026] 本実施形態においては、十分な耐熱性、機械的特性を有し、且つ着色が十分抑制されたLCPを得る観点から、上記組成物が、1,4-シクロヘキサ

ンジカルボン酸を、ジカルボン酸化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物及びジヒドロキシ化合物の合計を基準として、5～25モル%含むことが好ましい。

[0027] 上記組成物におけるp-ヒドロキシ安息香酸の上記含有割合が40モル%を下回ると、十分な成形加工性、耐熱性が得られず、80モル%を超えると、十分な成形加工性、耐熱性が得られない。成形加工性及び耐熱性の双方を向上させる観点から、p-ヒドロキシ安息香酸の含有割合は、ジカルボン酸化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物及びジヒドロキシ化合物の合計を基準として、50～70モル%であることが好ましく、60～70モル%であることがより好ましい。

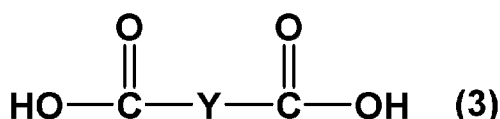
[0028] 上記組成物は、更に、下記一般式(2)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物、又は、下記一般式(2)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と下記一般式(3)で表される芳香族ジカルボン酸化合物とを含有することができる。

[0029] [化6]



[式(2)中、Xは芳香環を有する2価の基を示す。]

[0030] [化7]



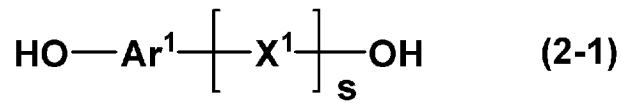
[式(3)中、Yは芳香環を有する2価の基を示す。]

[0031] 上記組成物が上記一般式(2)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物又は上記一般式(3)で表される芳香族ジカルボン酸化合物を含有する場合、式(2)で表される化合物及び式(3)で表される化合物はそれぞれ1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

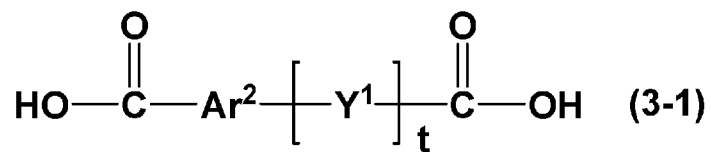
[0032] 上記一般式(2)及び(3)で表される化合物としてはそれぞれ、下記一

般式（２－１）及び（３－１）で表される化合物が挙げられる。

[0033] [化8]



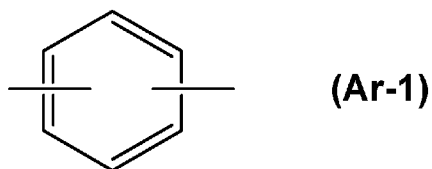
[化9]



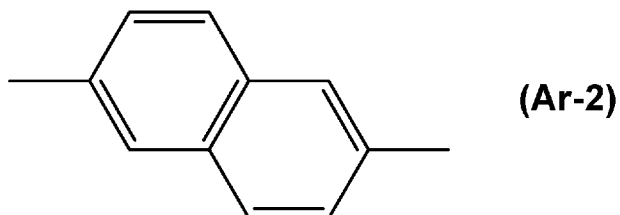
式（２－１）及び式（３－１）中、 Ar^1 及び Ar^2 は２価の芳香族基を示し、 X^1 及び Y^1 は芳香環を有する２価の基を示し、 s 及び t は、０又は１の整数を示す。

[0034] Ar^1 及び Ar^2 としては、耐熱性及び成形加工性の点で、下記式（ $\text{Ar}-1$ ）又は（ $\text{Ar}-2$ ）で表される２価の芳香族基が好ましい。なお、式（ $\text{Ar}-1$ ）で表されるベンゼン環の２つの結合手はメタ位又はパラ位の関係にある。

[0035] [化10]

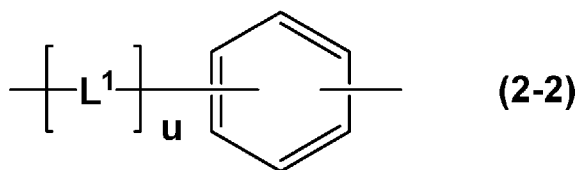


[化11]



[0036] X^1 としては、下記式（2-2）で表される2価の基が挙げられる。

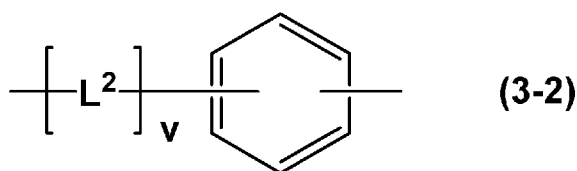
[0037] [化12]



式（2-2）中、 L^1 は、2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示し、 u は、0又は1の整数を示す。2価の炭化水素基としては、炭素数1～3のアルカンジイル基が挙げられ、そのうち、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-CH(CH_3)-$ が好ましい。なお、式（2-2）中のベンゼン環の2つの結合手はメタ位又はパラ位の関係にある。

[0038] Y^1 としては、下記式（3-2）で表される2価の基が挙げられる。

[0039] [化13]



式（3-2）中、 L^2 は、2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、又は $-SO_2-$ を示し、 v は、0又は1の整数を示す。2価の炭化水素基としては、炭素数1～3のアルカンジイル基が挙げられ、そのうち、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-CH(CH_3)-$ が好ましい。なお、式（3-2）中のベンゼン環の2つの結合手はメタ位又はパラ位の関係にある。

[0040] 上記組成物が、上記一般式（2）で表される化合物を更に含有する場合、式（1）で表される化合物、 p -ヒドロキシ安息香酸及び式（2）で表される化合物の含有割合は、それらの合計が100モル%となり、式（1）の化合物の含有割合と式（2）の化合物の含有割合とが等しくなるように設定することができる。

[0041] 具体的には、上記式（1）で表される化合物を10～30モル%、 p -ヒ

ドロキシ安息香酸を40～80モル%、及び上記一般式(2)で表される化合物を10～30モル%含む組成物(以下、第1の組成物という場合もある。)を熔融重縮合に供することができる。

[0042] 上記一般式(2)で表される化合物としては、具体的には、例えば、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,6-ナフタレンジオール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、及びビスフェノールSなどが挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0043] 第1の組成物においては、上記一般式(2)で表される化合物として、4,4'-ジヒドロキシビフェニルを15～25モル%含有することが好ましい。

[0044] 上記組成物が、式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物とを更に含有する場合、式(1)で表される化合物、p-ヒドロキシ安息香酸、式(2)で表される化合物及び式(3)で表される化合物の含有割合は、それらの合計が100モル%となり、式(1)の化合物及び(3)の化合物の含有割合の合計と式(2)の化合物の含有割合とが等しくなるように設定することができる。

[0045] 具体的には、上記式(1)で表される化合物を2～29モル%、p-ヒドロキシ安息香酸を40～80モル%、上記一般式(2)で表される化合物を10～30モル%、及び上記一般式(3)で表される化合物を1～28モル%含む組成物(以下、第2の組成物という場合もある。)を熔融重縮合に供することができる。

[0046] 上記一般式(3)で表される化合物としては、具体的には、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸などが挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0047] 第2の組成物においては、成形加工性、耐熱性の点で、イソフタル酸を、

組成物中に 1～5 モル％含有させることが好ましい。

[0048] また、第 2 の組成物には、耐光性、耐熱性の観点から、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸を 10～20 モル％含有させることが好ましい。更に、成形加工性、耐熱性の観点から、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルを 15～20 モル％含有させることが好ましい。

[0049] 本実施形態の方法では、上述した組成物を溶融重縮合する第 1 工程が行われる。このとき、溶融重縮合時間を短縮し第 1 工程中の熱履歴の影響を低減させるため、モノマーの水酸基を予めアセチル化した後に溶融重縮合を行うことが好ましい。さらに、第 1 工程を簡略化するために、アセチル化は反応槽中のモノマーに無水酢酸を供給して行うのが好ましく、このアセチル化工程を溶融重縮合工程と同じ反応槽を用いて行うのが好ましい。すなわち、反応槽中で無水酢酸による原料モノマーのアセチル化反応を行い、反応終了後昇温して重縮合反応に移行するのが好ましい。また、無水酢酸は、無水酢酸過剰量がモノマーの水酸基のモル数に対して 1～10 モル％となるように供給することが好ましい。無水酢酸過剰量が 1 モル％未満であると、反応速度が遅くなり LCP が着色する傾向にあり、10 モル％を超えると残存無水酢酸の影響で LCP が着色する傾向にある。

[0050] アセチル化されたモノマーは、脱酢酸反応を伴いながら溶融重縮合反応を行うことができる。反応槽としては、モノマー供給手段、酢酸排出手段、溶融ポリエステル抜き出し手段および攪拌手段を備えた反応槽を用いることが好ましい。このような反応槽（重縮合装置）は公知のものから適宜選択することができる。

[0051] 第 1 工程における溶融重縮合温度は 315℃以下とすることが必要であるが、好ましくは 290℃～310℃である。この温度が 290℃未満であると、十分な重合度のプレポリマーが得られなくなる傾向にあり、310℃を超えると、着色しやすくなる傾向にある。なお、上記の溶融重縮合温度とは、反応槽内部に設置した熱電対により検出できる溶融重合体の温度である。

[0052] また、溶融重縮合温度の昇温速度は 0.1～5.0℃／分の範囲で昇温さ

せることが好ましい。更に好ましくは0.3～3.0℃/分の範囲である。この昇温速度が0.1℃/分未満であると、生産効率が著しく低下し、5.0℃/分を超えると、未反応成分が多くなり、第2工程での着色の原因となる恐れがある。

[0053] 本実施形態においては、アセチル化反応終了後、昇温して重縮合を開始し、0.1℃/分～2℃/分の範囲で昇温して、最終到達温度として290～315℃まで上昇させるのが好ましい。このように、重縮合の進行により生成重合体の溶融温度が上昇するのに対応して重縮合温度も上昇させることが好ましい。

[0054] 重縮合反応では、ポリエステル重縮合触媒として公知の触媒を使用することができる。触媒としては、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、酢酸カリウムなどの金属触媒、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。

[0055] 溶融重縮合において、その反応槽中の溶融重合体の温度が200℃以上、好ましくは220℃～315℃に達したところで、低重合度の液晶ポリエステルを溶融状態のまま重合槽から抜き出し、スチールベルトやドラムクーラー等の冷却機へ供給し、冷却して固化させる。

[0056] ついで、固化した低重合度の液晶ポリエステルを、後続の固相重縮合反応に適した大きさに粉砕する。粉砕方法は特に限定されないが、例えば、ホソカワミクロン社製のフェザーミル、ビクトミル、コロプレックス、パルベレーザー、コントラプレックス、スクロールミル、ACMパルベレーザー等の衝撃式粉砕機、マツボー社製の架砕式粉砕機であるロールグラニュレーター等の装置を使用する方法が好ましい例として挙げられる。特に好ましくは、ホソカワミクロン（株）製のフェザーミルを使用する方法である。本実施形態においては、粉砕物の粒径に特に制限はないが、工業フルイ（タイラメッシュ）で4メッシュ通過～2000メッシュ不通の範囲が好ましく、5メッシュ～2000メッシュ（目開き0.01～4mm）の範囲にあればさらに好ましく、9メッシュ～1450メッシュ（目開き0.02～2mm）の

範囲にあれば最も好ましい。

[0057] 本実施形態に係る第2の工程では、上記の粉碎工程で得られた粉碎物（プレポリマー）を固相重縮合して目的の液晶ポリエステルを得る。

[0058] 固相重縮合工程に使用する装置、運転条件には特に制限はなく、ロータリーキルンなど公知の装置および方法を用いることができる。

[0059] 第2工程における固相重縮合温度は315℃以下とすることが必要であるが、好ましくは290℃～310℃である。この温度が290℃未満であると、十分な重合度の液晶ポリエステルが得られにくくなる傾向にあり、310℃を超えると、着色しやすくなる傾向にある。なお、上記の固相重縮合温度とは、反応槽内部に設置した熱電対により検出できるポリマー粉体の温度である。

[0060] 本実施形態の方法によってサーモトロピック液晶ポリエステルが得られる。このことは以下の手順により確認することができる。ジャパンハイテック（株）製の顕微鏡用冷却加熱ステージ10002型を備えたオリンパス（株）社製の偏光顕微鏡BH-2を用い、ポリエステル試料を顕微鏡加熱ステージ上にて加熱溶融させる。そして、溶融時に100倍、200倍の倍率にて観察することにより、光学異方性の有無を確認することができる。

[0061] 本発明の製造方法によって得られる液晶ポリエステルは、LEDリフレクター成形用の樹脂組成物の樹脂成分として好適に用いることができる。

実施例

[0062] 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。

[0063] <液晶ポリエステルの製造>

まず、液晶ポリエステルの製造例を以下に示す。また、製造した各ポリエステルのモノマー組成（モル％）、重縮合温度及び融点を表1に示す。

[0064] （実施例1：液晶ポリエステル（A）の製造）

SUS316を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する内容積6Lの重合反応槽（日東高圧株式会社製）に、p-ヒドロキシ安息香酸（上野製薬株

式会社製) 0.83 kg (6.0 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル (本州化学工業株式会社製) 0.37 kg (2.0 モル)、1,4-シクロヘキサジカルボン酸 (イーストマンケミカル社製) 0.34 kg (2.0 モル)、触媒として酢酸カリウム (キシダ化学株式会社製) 0.15 g、及び、酢酸マグネシウム (キシダ化学株式会社製) 0.50 g を仕込み、重合反応槽の減圧-窒素注入を2回行って窒素置換を行った後、無水酢酸 1.07 kg (10.5 モル) を更に添加し、攪拌翼の回転速度を 70 rpm 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。

[0065] アセチル化終了後、酢酸留出状態にした重合反応槽を 0.5℃/分で昇温して、槽内の溶融体温度が 310℃ になったところで重合物を反応槽下部の抜き出し口から取り出し、冷却固化した。得られた重合物をホソカワミクロン株式会社製の粉砕機により目開き 2.0 mm の篩を通過する大きさに粉砕してプレポリマーを得た。

[0066] 次に、上記で得られたプレポリマーを入江商会製固相重合装置 (ロータリーキルン) に充填し、窒素を 0.1 Nm³/h r の流速にて流通し、回転速度 5 rpm でヒーター温度を室温から 190℃ まで 3 時間かけて昇温した後、280℃ まで 5 時間かけて昇温し、更に 320℃ まで 3 時間かけて昇温し、その温度を保持して固相重縮合を行った。キルン内のポリマー粉体温度が 300℃ に到達したことを確認して加熱を停止し、キルンを回転しながら 4 時間かけて冷却した。固相重縮合後のポリマーの溶融状態を偏光顕微鏡下で観察したところ光学異方性を示しており、液晶性が確認された。こうして、粉体状のサーモトロピック液晶ポリエステル (A) 約 1.5 kg を得た。得られたサーモトロピック液晶ポリエステル (A) の融点は 345℃ であった。

[0067] (実施例 2 : 液晶ポリエステル (B) の製造)

SUS316 を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する 6 L の重合反応槽 (日東高圧株式会社製) に、p-ヒドロキシ安息香酸 (上野製薬株式会社製) 1.10 kg (8.0 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル (本

州化学工業株式会社製) 0.19 kg (1.0 モル)、1,4-シクロヘキサジカルボン酸 (イーストマンケミカル社製) 0.17 kg (1.0 モル)、触媒として酢酸カリウム (キシダ化学株式会社製) 0.15 g、及び、酢酸マグネシウム (キシダ化学株式会社製) 0.50 g を仕込み、重合反応槽の減圧-窒素注入を2回行って窒素置換を行った後、無水酢酸 1.07 kg (10.5 モル) を更に添加し、攪拌翼の回転速度を 70 rpm 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。

[0068] 次に、実施例 1 と同様にして、プレポリマーを得た後、固相重合を行って、サーモトロピック液晶ポリエステル (B) を得た。得られたサーモトロピック液晶ポリエステルの融点は 342℃ であった。

[0069] (実施例 3 : 液晶ポリエステル (C) の製造)

SUS316 を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する 6 L の重合反応槽 (日東高圧株式会社製) に、p-ヒドロキシ安息香酸 (上野製薬株式会社製) 0.55 kg (4.0 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル (本州化学工業株式会社製) 0.56 kg (3.0 モル)、1,4-シクロヘキサジカルボン酸 (イーストマンケミカル社製) 0.52 kg (3.0 モル)、触媒として酢酸カリウム (キシダ化学株式会社製) 0.15 g、及び、酢酸マグネシウム (キシダ化学株式会社製) 0.50 g を仕込み、重合反応槽の減圧-窒素注入を2回行って窒素置換を行った後、無水酢酸 1.07 kg (10.5 モル) を更に添加し、攪拌翼の回転速度を 70 rpm 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。

[0070] 次に、実施例 1 と同様にして、プレポリマーを得た後、固相重合を行って、サーモトロピック液晶ポリエステル (C) を得た。得られたサーモトロピック液晶ポリエステルの融点は 350℃ であった。

[0071] (実施例 4 : 液晶ポリエステル (D) の製造)

SUS316 を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する 6 L の重合反応

槽（日東高压株式会社製）に、*p*-ヒドロキシ安息香酸（上野製薬株式会社製）0.83kg（6.0モル）、4,4'-ジヒドロキシビフェニル（本州化学工業株式会社製）0.37kg（2.0モル）、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸（イーストマンケミカル社製）0.29kg（1.7モル）、イソフタル酸（エイ・ジイ・インターナショナル製）0.05kg（0.3モル）、触媒として酢酸カリウム（キシダ化学株式会社製）0.15g、及び、酢酸マグネシウム（キシダ化学株式会社製）0.50gを仕込み、重合反応槽の減圧-窒素注入を2回行って窒素置換を行った後、無水酢酸1.07kg（10.5モル）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。

[0072] 次に、実施例1と同様にして、プレポリマーを得た後、固相重合を行って、サーモトロピック液晶ポリエステル（D）を得た。得られたサーモトロピック液晶ポリエステルの融点は340℃であった。

[0073] （実施例5：液晶ポリエステル（E）の製造）

SUS316を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する6Lの重合反応槽（日東高压株式会社製）に、*p*-ヒドロキシ安息香酸（上野製薬株式会社製）0.55kg（4.0モル）、4,4'-ジヒドロキシビフェニル（本州化学工業株式会社製）0.56kg（3.0モル）、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸（イーストマンケミカル社製）0.03kg（0.2モル）、テレフタル酸（三井化学株式会社製）0.38kg（2.3モル）イソフタル酸（エイ・ジイ・インターナショナル製）0.08kg（0.5モル）、触媒として酢酸カリウム（キシダ化学株式会社製）0.15g、及び、酢酸マグネシウム（キシダ化学株式会社製）0.50gを仕込み、重合反応槽の減圧-窒素注入を2回行って窒素置換を行った後、無水酢酸1.07kg（10.5モル）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。

[0074] 次に、実施例 1 と同様にして、プレポリマーを得た後、固相重合を行って、サーモトロピック液晶ポリエステル (E) を得た。得られたサーモトロピック液晶ポリエステルの融点は 338℃であった。

[0075] (比較例 1 : 液晶ポリエステル (F) の製造)

実施例 1 と同様にしてアセチル化まで行った。アセチル化終了後、酢酸留出状態にした重合反応槽を 0.5℃/分で昇温して、槽内の溶融体温度が 320℃になったところで重合物を反応槽下部の抜き出し口から取り出し、冷却固化した。得られた重合物をホソカワミクロン株式会社製の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プレポリマーを得た。プレポリマーは茶色くなった。

[0076] 上記のプレポリマーを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして固相重合を行って、サーモトロピック液晶ポリエステル (F) を得た。得られたサーモトロピック液晶ポリエステルの融点は 360℃であったが、茶色く着色していた。

[0077] (比較例 2 : 液晶ポリエステル (G) の製造)

実施例 1 と同様にしてプレポリマーを得た。

[0078] 次に、上記で得られたプレポリマーを入江商会製固相重合装置 (ロータリーキルン) に充填し、窒素を 0.1Nm³/hr の流速にて流通し、回転速度 5rpm でヒーター温度を室温から 190℃まで 3 時間かけて昇温した後、280℃まで 5 時間かけて昇温し、更に 340℃まで 4.2 時間かけて昇温し、その温度を保持して固相重縮合を行った。キルン内のポリエステル粉体温度が 320℃に到達したことを確認して加熱を停止し、キルンを回転しながら 4 時間かけて冷却し、粉体状のサーモトロピック液晶ポリエステル (G) 約 1.5kg を得た。得られたサーモトロピック液晶ポリエステル (G) の融点は 355℃であったが、茶色く着色していた。

[0079] (比較例 3 : 液晶ポリエステル (H) の製造)

SUS316 を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する 6L の重合反応槽 (日東高圧株式会社製) に、p-ヒドロキシ安息香酸 (上野製薬株式会社

製) 0.41 kg (3.0 モル)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (本州化学工業株式会社製) 0.65 kg (3.5 モル)、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸 (イーストマンケミカル社製) 0.60 kg (3.5 モル)、触媒として酢酸カリウム (キシダ化学株式会社製) 0.15 g、及び、酢酸マグネシウム (キシダ化学株式会社製) 0.50 g を仕込み、重合反応槽の減圧-窒素注入を2回行って窒素置換を行った後、無水酢酸 1.07 kg (10.5 モル) を更に添加し、攪拌翼の回転速度を 70 rpm 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。

[0080] 次に、実施例 1 と同様にして、プレポリマーを得た後、固相重合を行って、サーモトロピック液晶ポリエステル (H) を得た。得られたサーモトロピック液晶ポリエステルの融点は 325℃ であった。

[0081] (比較例 4 : 液晶ポリエステル (I) の製造)

実施例 1 と同様にしてアセチル化まで行った。アセチル化終了後、酢酸留出状態にした重合反応槽を 0.5℃/分 で昇温して、槽内の溶融体温度が 360℃ になったところで重合物を反応槽下部の抜き出し口から取り出し、冷却固化した。得られた重合物をホソカワミクロン株式会社製の粉砕機により目開き 2.0 mm の篩を通過する大きさに粉砕して、粉体状のサーモトロピック液晶ポリエステル (I) 約 1.5 kg を得た。得られたサーモトロピック液晶ポリエステル (I) の融点は 345℃ であつが、茶色く着色していた。

[0082]

[表1]

	液晶 ポリエステル	モノマー組成（モル％）					溶融重縮合 温度 （℃）	固相重縮合 温度 （℃）	融点 （℃）
		（ 1 ） C H D A	H B A	（ 2 ） B P	（ 3 － 1 ） I P A	（ 3 － 2 ） T P A			
実施例 1	ポリエステルA	20	60	20	—	—	310	300	345
実施例 2	ポリエステルB	10	80	10	—	—	310	300	342
実施例 3	ポリエステルC	30	40	30	—	—	310	300	350
実施例 4	ポリエステルD	17	60	20	3	—	310	300	340
実施例 5	ポリエステルE	2	40	30	5	23	310	300	338
比較例 1	ポリエステルF	20	60	20	—	—	320	300	360
比較例 2	ポリエステルG	20	60	20	—	—	310	320	355
比較例 3	ポリエステルH	35	30	35	—	—	310	300	325
比較例 4	ポリエステルI	20	60	20	—	—	360	—	345

[0083] 表1中、CHDAは1,4-シクロヘキサジカルボン酸、HBAはp-ヒドロキシ安息香酸、BPは4,4'-ジヒドロキシビフェニル、IPAはイソフタル酸、TPAはテレフタル酸を示す。

[0084] 液晶ポリエステルの融点は、次の方法で測定した。

(融点の測定)

液晶ポリエステルの融点は、セイコー電子工業(株)製の示差走査熱量計(DSC)により、リファレンスとして α -アルミナを用いて測定した。このとき、昇温速度20℃/分で室温から420℃まで昇温してポリマーを完全に融解させた後、速度10℃/分で150℃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。

[0085] 液晶ポリエステルの光学異方性については、次の方法で確認した。

(光学異方性の確認)

ジャパンハイテック(株)製の顕微鏡用冷却加熱ステージ10002型を備えたオリンパス(株)社製の偏光顕微鏡BH-2を用い、ポリエステル試料を顕微鏡加熱ステージ上にて加熱溶融させ、溶融時に100倍、200倍の倍率にて観察して光学異方性の有無を確認した。

[0086] <光反射率測定用試験片の作製>

まず、以下の手順で液晶ポリエステル樹脂組成物のペレットを作製した。

[0087] 上記の実施例及び比較例で得られた液晶ポリエステル(A)～(I)それぞれ100質量部に対して、酸化チタン粒子(堺化学工業(株)製、SR-1)を100質量部の割合で予め混合し、その混合物をエアオーブン中で150℃にて2時間乾燥した。この乾燥した混合物を、シリンダー最高温度370℃に設定した二軸押出機(池貝鉄鋼(株)製、PCM-30)のホッパーに供給し、更にガラス繊維(オーウェンスコーニング(株)製、PX-1)を22質量部の割合で二軸押出機のシリンダーの途中に供給(サイドフィード)し、15kg/hrにて、溶融混練して、液晶ポリエステル樹脂組

成物のペレットをそれぞれ得た。

[0088] 次に、上記で得られた液晶ポリエステル樹脂組成物を、射出成形機（住友重機械工業（株）製SG-25）を用いて、シリンダー最高温度350℃、射出速度100mm/sec、金型温度80℃で射出成形して、13mm（幅）×130mm（長さ）×3.0mm（厚み）の射出成形体を作製した。これを光反射率の測定用試験片とした。また、上記と同様の条件で射出成形を行って、ASTM D790に準じた曲げ試験片を作製し、荷重たわみ温度（DTUL）と曲げ弾性率の測定用試験片とした。

[0089] [液晶ポリエステル及び液晶ポリエステル樹脂組成物の評価]

上記の実施例及び比較例で得られたポリエステル粉体について、下記の方法により、L値及び光反射率を測定した。また、上記の方法によって得られた各試験片について、光照射試験前後の光反射率、荷重たわみ温度、曲げ弾性率を測定した。結果を表2に示す。

[0090] （ポリエステル粉体のL値及び光反射率の測定）

得られたサーモトロピック液晶ポリエステル粉体を皿に敷き詰め、自記分光光度計（U-3500：（株）日立製作所製）の発光・受光部を上記粉体の上面に押し当てることにより、L値及び波長480nmの光に対する拡散反射率の測定を行った。なお、L値はJIS Z 8729に則り数値化されたLab表色系の数値であり、光反射率は、硫酸バリウム標準白板の拡散反射率を100%としたときの相対値である。なお、測定値は、5回の測定数値の平均値を用いた。

[0091] （光反射率測定用試験片の初期の光反射率の測定）

得られた光反射率測定用試験片の表面について、自記分光光度計（U-3500：（株）日立製作所製）を用いて波長480nmの光に対する拡散反射率の測定を行った。なお、光反射率は、硫酸バリウム標準白板の拡散反射率を100%としたときの相対値である。

[0092] （光照射試験後の光反射率の測定）

得られた光反射率測定用試験片に、（株）東洋精機製作所製サンテストX

L S + を用い、キセノンランプにより、 600 W/m^2 、BPT 温度 90°C の設定にて、500 時間光照射する光照射試験を行った。この光照射試験後の試験片の表面について、自記分光光度計（U-3500：（株）日立製作所製）を用いて波長 480 nm の光に対する拡散反射率の測定を行った。なお、光反射率は、硫酸バリウム標準白板の拡散反射率を 100% としたときの相対値である。

[0093] （荷重たわみ温度の測定）

上記で作製した曲げ試験の試験片を用い、ASTM D648 に従い、荷重たわみ温度（DTUL）の測定を行った。

[0094] （曲げ弾性率の測定）

上記で作製した曲げ試験の試験片を用い、ASTM D790 に従い、曲げ弾性率の測定を行った。

[0095]

[表2]

	液晶ポリエステル	初期 (液晶ポリエステル粉体)		初期(試験片)の 光反射率(%)	光照射試験後の 光反射率(%)	荷重たわみ温度 DTUL(°C)	曲げ弾性率 (GPa)
		L値	反射率(%)				
実施例 1	ポリエステルA	79	41	86	86	245	7.1
実施例 2	ポリエステルB	77	40	87	84	240	8.5
実施例 3	ポリエステルC	80	41	83	83	235	6.8
実施例 4	ポリエステルD	79	42	86	85	250	9.5
実施例 5	ポリエステルE	80	40	86	80	245	10.2
比較例 1	ポリエステルF	69	33	76	76	248	7.5
比較例 2	ポリエステルG	68	30	72	72	243	7.0
比較例 3	ポリエステルH	80	41	70	69	195	7.0
比較例 4	ポリエステルI	55	20	60	60	220	5.3

[0096] 表1に示すように、式(1)成分の1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸(CHDA)の含有割合が2~30モル%でp-ヒドロキシ安息香酸(HBA)の含有割合が40~80モル%の範囲にあり、溶融重縮合および固相重縮合の温度を310℃以下にして重合して得られた実施例1~5の液晶ポリエステル(A)~(E)は、表2に示すようにL値が75以上と大きく色調が明るく、着色が抑制されていることが分かった。そして、これらの初期反射率は40%以上となっていた。また、これらの液晶ポリエステルを用いて得られる樹脂組成物はいずれも380℃以下で射出成形可能であり、表2に示すように、成形品の480nmの光に対する初期の光反射率は全て80%以上と高く、かつ、500時間光照射試験後の光反射率は、初期に対して高々7%程度しか低下せず、80%以上の高いレベルを保持していることが分かった。また、成形体表面の変色も見られなかった。更に、実施例1~5の樹脂組成物から得られる射出成形体は、いずれも荷重たわみ温度(DTUL)が220℃を超え、曲げ弾性率も6GPa以上と十分に高く、高度な耐熱性及び機械的特性を有していることが確認された。

[0097] 一方、表1に示すように、ポリエステル(A)と同じ組成でも、溶融重縮合あるいは固相重縮合の温度が315℃を超えて重合して得られた比較例1、2、4の液晶ポリエステル(F)、(G)、(I)は、ポリマーが茶色く着色してしまったため、表2に示すようにL値が低くなり反射率も低下した。また、これらを用いて得られる樹脂組成物の成形品の初期光反射率は80%を下回った。また、CHDAの含有割合が35モル%、HBAの含有割合が30モル%と本発明の範囲を外れるポリエステル(H)は、液晶性ではあるもののDTULが200℃を下回り耐熱性が劣る結果となった。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明によれば、十分な耐熱性及び機械的特性を有し、且つ着色が十分抑制された液晶ポリエステルを得ることができる液晶ポリエステルの製造方法を提供することができる。

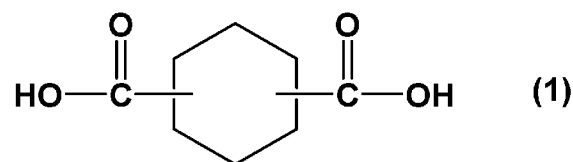
請求の範囲

[請求項1] ジカルボン酸化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物及びジヒドロキシ化合物が含まれる組成物を溶融重縮合し、得られた反応生成物を固相重縮合することによって液晶ポリエステルを製造する方法であって、

前記組成物が、前記ジカルボン酸化合物、前記ヒドロキシカルボン酸化合物及び前記ジヒドロキシ化合物の合計を基準として、下記式（１）で表されるジカルボン酸化合物を２～３０モル％及びｐ－ヒドロキシ安息香酸を４０～８０モル％含み、

前記溶融重縮合の重縮合温度が３１５℃以下であり、前記固相重縮合の重縮合温度が３１５℃以下である、液晶ポリエステルの製造方法。

[化1]



[請求項2] 前記組成物が、前記ジカルボン酸化合物、前記ヒドロキシカルボン酸化合物及び前記ジヒドロキシ化合物の合計を基準として、前記式（１）で表されるジカルボン酸化合物を１０～３０モル％、ｐ－ヒドロキシ安息香酸を４０～８０モル％、及び下記一般式（２）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物を１０～３０モル％含んでなるものである、請求項１に記載の液晶ポリエステルの製造方法。

[化2]



[式（２）中、Xは芳香環を有する２価の基を示す。]

[請求項3] 前記液晶ポリエステルが、前記式（１）で表されるジカルボン酸化

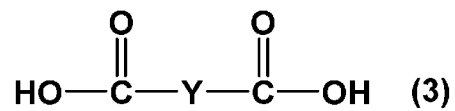
合物を2～29モル%、p-ヒドロキシ安息香酸を40～80モル%、下記一般式(2)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物を10～30モル%、及び下記一般式(3)で表される芳香族ジカルボン酸化合物を1～28モル%含んでなるものであり、前記一般式(3)で表される芳香族ジカルボン酸化合物としてイソフタル酸を1モル%以上含む、請求項1に記載の液晶ポリエステルの製造方法。

[化3]



[式(2)中、Xは芳香環を有する2価の基を示す。]

[化4]



[式(3)中、Yは芳香環を有する2価の基を示す。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/80 (2006.01) i, C08G63/60 (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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/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	US 4118372 A (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), 03 October 1978 (03.10.1978), column 14; examples 1, 9 to 10 & GB 1507207 A	1-3
A	JP 2011-32464 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), paragraph [0057] & KR 2011/0004282 A	1-3
A	JP 2004-224913 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 August 2004 (12.08.2004), entire text & CN 1530383 A	1-3



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
27 April, 2012 (27.04.12)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060075

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 2000-507624 A (Clariant GmbH), 20 June 2000 (20.06.2000), entire text & US 5747175 A1 & EP 0891403 A1	1-3
A	JP 2006-28287 A (R.-Tech Ueno, Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), entire text & US 2006/0036058 A1 & EP 1616894 A1	1-3
A	JP 2004-263125 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2001-139674 A (Polyplastics Co., Ltd.), 22 May 2001 (22.05.2001), entire text & US 6774203 B1	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08G63/80(2006.01)i, C08G63/60(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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）

CA/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	US 4118372 A (E. I. Du Pont de Nemours and Company) 1978. 10. 03, 第 14 欄, Example 1, Example 9-10 & GB 1507207 A	1-3
A	JP 2011-32464 A (住友化学株式会社) 2011. 02. 17, 段落【0057】 & KR 2011/0004282 A	1-3
A	JP 2004-224913 A (住友化学工業株式会社) 2004. 08. 12, 全文 & CN 1530383 A	1-3

☒ 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

27. 04. 2012

国際調査報告の発送日

15. 05. 2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号 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）

米村 耕一

4 J

3751

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 2000-507624 A (クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユ レンクテル・ハフツング) 2000. 06. 20, 全文 & US 5747175 A1 & EP 0891403 A1	1-3
A	JP 2006-28287 A (株式会社上野製薬応用研究所) 2006. 02. 02, 全文 & US 2006/0036058 A1 & EP 1616894 A1	1-3
A	JP 2004-263125 A (新日本石油化学株式会社) 2004. 09. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2001-139674 A (ポリプラスチックス株式会社) 2001. 05. 22, 全文 & US 6774203 B1	1-3