

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2007/091466

発行日 平成21年7月2日(2009.7.2)

(43) 国際公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
CO8J	7/00	(2006.01)	CO8J	7/00	3O2	4FO7O
CO8J	3/28	(2006.01)	CO8J	3/28	CFD	4FO73

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 37 頁)

出願番号	特願2007-557800 (P2007-557800)	(71) 出願人	507014553 株式会社レフ・テクノロジー 東京都大田区田園調布3-39-17
(21) 国際出願番号	PCT/JP2007/051612	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(22) 国際出願日	平成19年1月31日(2007.1.31)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(11) 特許番号	特許第4208941号 (P4208941)	(74) 代理人	100088801 弁理士 山本 宗雄
(45) 特許公報発行日	平成21年1月14日(2009.1.14)	(74) 代理人	100122297 弁理士 西下 正石
(31) 優先権主張番号	特願2006-33899 (P2006-33899)	(72) 発明者	上野 隆三 兵庫県西宮市南郷町10-27
(32) 優先日	平成18年2月10日(2006.2.10)	(72) 発明者	浅香 国和 東京都大田区田園調布3-39-17
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリマーの改質方法

(57) 【要約】

液晶ポリマーにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程を包含する、液晶ポリマーの改質方法。従来の液晶ポリマーと比較して物理的強度を向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶ポリマーにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程を包含する液晶ポリマーの改質方法。

【請求項 2】

サーモトロピック液晶ポリマーにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程を包含する液晶ポリマーの改質方法。

【請求項 3】

サーモトロピック液晶ポリマーの固体フィルムを形成する工程；および
該固体フィルムにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程；
を包含する液晶ポリマーの改質方法。

10

【請求項 4】

前記レーザーの平均出力は、シリンダリカルレンズを用いてレーザー光をライン状に変換して幅約 $1\text{ mm} \times$ 長さ約 5 mm のライン面積に集光するときは $100 \sim 800\text{ mW}$ に調節して行われる、請求項 3 記載の液晶ポリマーの改質方法。

【請求項 5】

サーモトロピック液晶ポリマーの溶融体を形成する工程；および
該溶融体にパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程；
を包含する液晶ポリマーの改質方法。

【請求項 6】

前記レーザーの平均出力は、シリンダリカルレンズを用いてレーザー光をライン状に変換して幅約 $1\text{ mm} \times$ 長さ約 5 mm のライン面積に集光するときは $30 \sim 2000\text{ mW}$ に調節して行われる、請求項 5 記載の液晶ポリマーの改質方法。

20

【請求項 7】

前記液晶ポリマーが、

4 - ヒドロキシ安息香酸 73 モル% / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 27 モル% 共重合体；

4 - ヒドロキシ安息香酸 42 モル% / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 16 モル% / ヒドロキノン 21 モル% / テレフタル酸 21 モル% 共重合体；

4 - ヒドロキシ安息香酸 70 モル% / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 2 モル% / ヒドロキノン 14 モル% / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 14 モル% 共重合体；

2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 60 モル% / 4 - アミノフェノール 20 モル% / テレフタル酸 20 モル% 共重合体；

4 - ヒドロキシ安息香酸 60 モル% / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 4 モル% / 4 - アミノフェノール 4 モル% / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル 14 モル% / テレフタル酸 16 モル% 共重合体；および

4 - ヒドロキシ安息香酸 60 モル% / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル 20 モル% / テレフタル酸 15 モル% / イソフタル酸 5 モル% 共重合体；

からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリエステルを含む請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の方法。

30

40

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の方法により得られる改質液晶ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶ポリマーの改質方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ポリマー (LCP) は液状で分子のからみ合いがすくなく、剪断力を加えると 1 方向に配向し、冷却すると分子が配向したまま固化するために、高強度、高弾性率が得られ

50

る。例えば、全芳香族ポリアミドは高強度、高弾性率、耐熱性に優れた繊維やフィルムとして知られている。しかしながら、これは溶媒中に溶解して液晶を形成する溶液型液晶であり、溶液成形による以外には繊維やフィルムをつくれないう点がある。

【 0 0 0 3 】

他方、全芳香族ポリエステルは熔融状態で液晶を形成する熔融型液晶であり、熔融成形できるという大きな利点がある。しかしながら、熔融状態の粘度を低く保つ必要があり、成形前には重合度を十分に上げることができない。そのため、溶液型液晶と比較して物理的な強度の向上には限界がある。成形後に固相重合させて重合度を高める方法も知られているが、真空下での高温処理が必要となり、製造コストが高くなる。

【 0 0 0 4 】

フェムト秒レーザーは、一般にレーザーのパルス幅が数～数百フェムト秒のレーザーをいう。フェムト秒レーザーはパルス幅が非常に短く、 10^{-15} 秒程度のごく短時間に光パルスが閉じ込められているために、1パルス中の到達出力が高い。このような超高強度超短パルスレーザーを集光照射すると、熱伝導が起こる前に対象物に瞬時にエネルギーを注入することができる。そのため、照射位置周辺が損傷を受け難く、微細加工を行う用途に主として用いられている。

【 0 0 0 5 】

特許文献1にはポリエステルを熔融紡糸する際に、紡糸口金から出たポリエステルに所定のエネルギー密度でレーザーを照射することが記載されている。この方法では、吐出後の糸温度を上げて糸を細化するための加熱手段としてレーザー照射を用いている。その一方で、紡糸温度は比較的低くしてポリエステルの熱分解を防止することにより、繊維の延伸性を向上させている。

【 0 0 0 6 】

特許文献2には、ポリマー材料に超短パルスレーザーを照射してポリマーの配向方向を変化させることが記載されている。また、特許文献3にはプラスチック材料に超短パルスレーザーを照射してプラスチック構造を変化させることが記載されている。これらの方法では、液晶の配向性や屈折率のような、ポリマーの光学的特性が変化したことが確認されている。

【 0 0 0 7 】

熱損傷を抑制しながら、ポリマーに瞬時にエネルギーを注入することにより、ポリマーの分子構造、重合度、分子量分布などを変化させる試みは、これまで行われていない。液晶ポリマーは分子の配向性に優れているため、エネルギーを注入する対象物として液晶ポリマーを使用すると、物理的・化学的・特性の向上につながる実質的な構造変化が期待される。

【特許文献1】特開2004-324017

【特許文献2】特開2003-253019

【特許文献3】特開2004-8881

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、従来の液晶ポリマーと比較して物理的強度（例えば、機械的強度）等が向上する、液晶ポリマーの改質方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、液晶ポリマーにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程を含む、液晶ポリマーの改質方法を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

10

20

30

40

50

本発明の改質液晶ポリマー（特に熔融型）は、従来のもものと比較して重合度が実質的に向上しており、架橋構造の存在が推定され、照射強度（本明細書では、「照射強度」は「平均出力」と同意義である。）を適切に上げることにより引張強度、弾性率が向上することが認められた。

【 0 0 1 1 】

このことにより、液晶ポリマーの繊維化における成形加工において、熔融紡糸のノズル出口以前の熔融状態、またはノズル出口以降の熔融又は半熔融状態のファイバーに、照射条件を最適化した超短パルスレーザーを照射することで、非熱的光化学反応を利用することにより重合度を高め、物理的強度を向上させうると考えられる。この方法においては、従来法のように成形後に熱処理で固相重合をさせて重合度を高めるためのプロセス、すなわち真空下における高温処理プロセスが不必要になる利点がある。

10

【 0 0 1 2 】

この改質された液晶ポリマー繊維には引張破断強度及び初期ヤング率が高くなると同時に、曲げ強度及び圧縮弾性率も高くなる可能性がある。この特性の向上した繊維の応用として例えば、乗用車用、軽トラック用、特に大型トラック・バス用のラジアルタイヤのカーカス材に使用されるスチールコードの代わりに用いることにより、更なるタイヤの軽量化及びそれに伴う性能の向上、耐久性（屈曲疲労性）の向上、などが可能になる。

【 0 0 1 3 】

また液晶ポリマーのフィルム化における成膜加工においても、ダイ出口以前の熔融状態、またはダイ出口以降の熔融又は半熔融状態のフィルムに最適照射することにより、物理的強度及び縦横方向（流れ方向：MDとこれと直交する方向：TD）の強度の均一性を向上させることが考えられる。更にこの改質方法には、従来液晶ポリマーに高周波（THz）領域の電磁波を透過しにくい特性を持たせる可能性があることから、高周波・誘電特性（低誘電損失）により優れた耐熱フィルムを創製できうると考えられる。

20

【 0 0 1 4 】

また、当該超短パルスレーザーによる光化学反応を利用する以外にも、その他の種類のレーザー、又は光源による照射を最適設計することにより、同等の改質効果を上げることができれば、改質における光変換効率をさらに向上させうると考えられる。

【 発明を実施するための最良の形態 】**【 0 0 1 5 】**

改質される液晶ポリマーは溶液型でも熔融型でもよい。しかしながら、重合度や物理的強度が向上する改質効果は熔融型について顕著に得られる。熔融型液晶ポリマーは異方性熔融相を形成するポリマーであり、当業者にサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれているものである。

30

【 0 0 1 6 】

異方性熔融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することができる。より具体的には、異方性熔融相の確認は、Leitz偏光顕微鏡を使用し、Leitzホットステージにのせた試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。上記ポリマーは光学的に異方性である。即ち、直交偏光子の間で検査したときに光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、たとえ静止状態であっても偏光は透過する。

40

【 0 0 1 7 】

液晶ポリマーとしては、具体的には、例えば芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、芳香族アミノカルボン酸などから選ばれたモノマー単位、特に芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれたモノマー単位を構成単位とする異方性熔融相を形成する液晶ポリエステル樹脂ならびに液晶ポリステルアミドである。

【 0 0 1 8 】

前記芳香族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、たとえば4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-7-ナフトエ酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒド

50

ロキシ安息香酸、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-5-メチル-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-5-メトキシ-6-ナフトエ酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-5-クロロ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-7-クロロ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-5,7-ジクロロ-6-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびそのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体など、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中では4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸が得られるポリマーの特性や融点を調整しやすいという点から好ましい。

10

【0019】

前記芳香族ジカルボン酸の具体例としては、例えばテレフタル酸、クロロテレフタル酸、ジクロロテレフタル酸、ブromoteレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、エチルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、エトキシテレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ターフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシブタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,3'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3,3'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、およびそれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体など、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中ではテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が得られる液晶ポリマーの機械物性、耐熱性、融点温度、成形性を適度なレベルに調節しやすいことから好ましい。

20

【0020】

前記芳香族ジオールの具体例としては、たとえばヒドロキノン、クロロヒドロキノン、メチルヒドロキノン、1-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、レゾルシン、4-クロルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4''-ジヒドロキシターフェニル、2,6-ナフタレンジオール、1,6-ナフタレンジオール、2,7-ナフタレンジオール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどの芳香族ジオールおよびそのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体など、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中ではヒドロキノンおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルが重合時の反応性、得られる液晶ポリマーの特性などの点から好ましい。

30

【0021】

前記芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、芳香族アミノカルボン酸の具体例としては、たとえば4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ヒドロキシアミン、1,4-フェニレンジアミン、N-メチル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド(チオジアニン)、2,5-ジアミノトルエン、4,4'-エチレンジアニン、4,4'-ジアミノジフェノキシエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(メチレンジアニン)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(オキシジアニン)などの芳香族ジアミン、4-アミノ安息香酸、2-アミノ-6-ナフトエ酸、2-アミノ-7-ナフトエ酸などの芳香族アミノカルボン酸など、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

40

50

【 0 0 2 2 】

また、液晶ポリマーは、本発明の目的を損なわない範囲で前記モノマー単位のほかに、たとえば脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、芳香族メルカプトカルボン酸、芳香族ジチオール、芳香族メルカプトフェノールなどを共重合せしめてもよい。

【 0 0 2 3 】

前記脂環族ジカルボン酸、脂環族ジオールおよび前記脂肪族ジオールの具体例としては、例えばヘキサヒドロテレフタル酸、トランス - 1, 4 - シクロヘキサンジオール、シス - 1, 4 - シクロヘキサンジオール、トランス - 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、シス - 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、トランス - 1, 3 - シクロヘキサンジオール、シス - 1, 2 - シクロヘキサンジオール、トランス - 1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの直鎖状または分鎖状脂肪族ジオールなど、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

10

【 0 0 2 4 】

前記芳香族メルカプトカルボン酸、芳香族ジチオール、芳香族ジチオール、芳香族メルカプトフェノールの具体例としては、たとえば4 - メルカプト安息香酸、2 - メルカプト - 6 - ナフトエ酸、2 - メルカプト - 7 - ナフトエ酸、ベンゼン - 1, 4 - ジチオール、ベンゼン - 1, 3 - ジチオール、2, 6 - ナフタレン - ジチオール、2, 7 - ナフタレン - ジチオール、4 - メルカプトフェノール、3 - メルカプトフェノール、6 - メルカプトフェノール、7 - メルカプトフェノールなど、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

20

【 0 0 2 5 】

好ましい液晶ポリマーの具体例としては、例えば下記のモノマー構成単位からなるものが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / イソフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / イソフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / ハイドロキノン共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / ハイドロキノン共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / ハイドロキノン共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / ハイドロキノン共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / ハイドロキノン共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / ハイドロキノン共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / ハイドロキノン / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 4 - アミノフェノール共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / 4 - アミノフェノール共重合体； 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4 - アミノフェノール共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / ハイドロキノン / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4 - アミノフェノール共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体； 4 - アミノフェノール共重合体； 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / ハイドロキノン共重合体； 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / エチレングリコール共重合体； 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフ

30

40

50

タル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / エチレングリコール共重合体 ; 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / エチレングリコール共重合体 ; 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / エチレングリコール共重合体。

【 0 0 2 7 】

液晶ポリマーとしては、例えば、

4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸共重合体、好ましくはこれらの 73 モル% / 27 モル% 共重合体 ;

4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / ヒドロキノン / テレフタル酸共重合体、好ましくはこれらの 42 モル% / 16 モル% / 21 モル% / 21 モル% 共重合体 ;

4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / ヒドロキノン / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸共重合体、好ましくはこれらの 70 モル% / 2 モル% / 14 モル% / 14 モル% 共重合体 ;

2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / 4 - アミノフェノール / テレフタル酸共重合体、好ましくはこれらの 60 モル% / 20 モル% / 20 モル% 共重合体 ;

4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / 4 - アミノフェノール / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / テレフタル酸共重合体、好ましくはこれらの 60 モル% / 4 モル% / 4 モル% / 14 モル% / 16 モル% 共重合体 ; および

4 - ヒドロキシ安息香酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / テレフタル酸 / イソフタル酸共重合体、好ましくはこれらの 60 モル% / 20 モル% / 15 モル% / 5 モル% 共重合体 ;

からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリエステルを含むものが特に好ましい。

【 0 0 2 8 】

液晶ポリエステル樹脂の製造方法には特に限定はなく、前記構成成分の組み合わせからなるエステル結合を形成させる公知のポリエステルの重縮合法、具体的には、たとえば溶融アシドリシス法、スラリー重合法などを用いることができる。

【 0 0 2 9 】

前記溶融アシドリシス法とは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、芳香族アミノカルボン酸などから選ばれたモノマーを、熱交換流体を存在させずに反応させる方法であり、最初にモノマーを加熱して反応物質の溶融溶液を形成し、続いて反応を行うことによって溶融ポリマーが得られる。この方法においては、副生する揮発物（具体的には、たとえば酢酸、水など）の除去を容易にするために、縮合の最終段階で真空を適用してもよい。

【 0 0 3 0 】

前記スラリー重合法とは、熱交換媒質中でモノマーを反応させる方法であり、ポリマーは熱交換媒質中に懸濁した状態で得られる。

【 0 0 3 1 】

前記溶融アシドリシス法およびスラリー重合法のいずれの場合においても、使用するモノマー中のヒドロキシル基および / またはアミノ基を含有するモノマーは予め低級脂肪酸エステル（好ましくはアセチル体）として反応に供するか、あるいは重合時に低級脂肪酸無水物（好ましくは無水酢酸）を同時に系内に添加して反応させることが好ましい。低級脂肪酸としては、炭素数 2 ~ 6、さらには 2 ~ 4 のものが好ましく、特に酢酸が最も好ましい。

【 0 0 3 2 】

前記溶融アシドリシス法またはスラリー法のいずれの場合においても反応時、必要に応じて触媒を用いてもよい。

【 0 0 3 3 】

前記必要に応じて用いられる触媒の具体例としては、例えばジアルキルスズオキシド（例えばジブチルスズオキシドなど） ; ジアリアルルスズオキシドなどの有機スズ化合物 ; 二

10

20

30

40

50

酸化チタン、三酸化アンチモン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物；カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩（例えば酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛）；ルイス酸（たとえば BF_3 ）、ハロゲン化水素（例えば HCl ）などの気体状酸触媒などが挙げられる。

【0034】

前記触媒の使用割合は、通常モノマーの重量を基準にして、 $0.5 \text{ ppm} \sim 20 \text{ 重量\%}$ 、更には $1 \text{ ppm} \sim 10 \text{ 重量\%}$ であるのが好ましい。また、本発明の成形法に使用される液晶ポリマーは、その耐熱性および成形性のバランスから、示差走査熱量計により測定された融点が、好ましくは $250 \sim 400$ 、より好ましくは $270 \sim 350$ の範囲にあるものが望ましい。

10

【0035】

かかる液晶ポリマーにフェムト秒レーザーを照射することにより改質を行う。照射対象の液晶ポリマーはどのような形態のものでよい。例えば、繊維状、微粒子状、板状、フィルム状などに成形した形態、溶液および溶融体を膜状、微粒子状にした形態などが好ましい。上記成形方法としては、射出成形法、押出成形法や溶融紡糸法などを用いてよい。当然、これらの方法で得られる成形体を照射対象として用いてよい。

【0036】

フェムト秒レーザーの照射スポット径は特に制限されず、目的とする変化部の大きさやその変化の種類又は該変化の程度、レンズの大きさや開口数又は倍率などに応じて適宜選択することができ、例えば、直径 $50 \mu\text{m}$ 以下（好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度）の範囲から選択することができる。またシリンドリカルレンズを用いてレーザー光をライン状に変換して集光照射する場合、例えば幅約 $1 \text{ mm} \times$ 長さ約 5 mm のライン面積を選択することもできる。

20

【0037】

ここでいうフェムト秒レーザーとは、パルス幅が 10^{-12} 秒以下の超短パルスレーザーをいう。例えば、パルス幅が 1×10^{-15} 秒 $\sim 1 \times 10^{-12}$ 秒、好ましくは 10×10^{-15} 秒 $\sim 500 \times 10^{-15}$ 秒より好ましくは 50×10^{-15} 秒 $\sim 300 \times 10^{-15}$ 秒であるパルスレーザーであればよい。

【0038】

フェムト秒レーザーは、例えば、チタン・サファイア結晶を媒質とするレーザー、エルビウムまたはイッテリビウムドープ石英のファイバーレーザーや色素レーザーを再生、増幅して得ることができる。フェムト秒レーザーの波長は、例えば、 $260 \sim 800 \text{ nm}$ から適宜選択する。また、フェムト秒レーザーの繰り返し数は、例えば、 $1 \text{ Hz} \sim 80 \text{ MHz}$ の範囲から選択し、通常、 $10 \text{ Hz} \sim 500 \text{ kHz}$ 程度である。

30

【0039】

フェムト秒レーザーの平均出力又は照射エネルギーは特に制限されず、対象物の種類や状態等に応じて適宜選択することができる。使用する集光手段をも考慮して、照射対象物の集光部にアブレーションが起こらない範囲に調節することが好ましい。

【0040】

例えば、固体フィルム状の液晶ポリマーに照射する場合、照射光を、対物レンズを用いて直径約 $50 \mu\text{m}$ の円面積に集光照射するときは、平均出力を $0.06 \sim 0.16 \text{ mW}$ 、好ましくは $0.08 \sim 0.14 \text{ mW}$ に調節し、シリンドリカルレンズを用いて照射光をライン状に変換して、幅約 $1 \text{ mm} \times$ 長さ約 5 mm のライン面積に集光照射するときは、 $100 \sim 800 \text{ mW}$ 、好ましくは $300 \sim 700 \text{ mW}$ に調節する。

40

【0041】

また、溶融されて液状又は液体フィルム状になった液晶ポリマーに照射する場合、照射光を、対物レンズを用いて直径約 $50 \mu\text{m}$ の円面積に集光照射するときは、平均出力をレーザーアブレーションが起こらない範囲に調節し、シリンドリカルレンズを用いて照射光をライン状に変換して、幅約 $1 \text{ mm} \times$ 長さ約 5 mm のライン面積に集光照射するときは、 $30 \sim 2000 \text{ mW}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ mW}$ に調節する。

50

【0042】

フェムト秒レーザーの平均出力が低すぎると改質効果が不十分となり、高すぎると照射対象物の照射スポット部に熱衝撃を伴うレーザーアブレーションが生じるおそれがある。

【0043】

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例中、「部」などの量は、特に断らない限り重量基準である。

【実施例】

【0044】

調製例

液晶ポリマー（LCP）の合成

4 ヒドロキシ安息香酸256部、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸129部及び無水酢酸266部を、攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に40～145を1時間かけて昇温し、145で0.5時間保った後、325まで7時間で昇温し、さらに325で30分反応させた後、325で減圧を行った。90分で100 torrまで減圧し、更に100 torr下で10分重合反応を行った時点で所定の攪拌トルクに達したので重合槽を密閉し、窒素ガスにより重合槽内を0.1 MPaに加圧し反応を終了した。

【0045】

次いで重合槽底部のバルブを開き、ダイスを通じ重合槽内容物をストランド状に抜き出し、重合槽直下に設置された水冷式のコンベアによりストランドをカッターへ送り、ペレット状に切断することによりポリマーのペレットを得た。

【0046】

熔融粘度測定

合成した樹脂を熔融粘度測定装置（東洋精機（株）製「キャピログラフ1A」）を用い、0.7 mm × 10 mmのキャピラリーで測定温度320、剪断速度 10^3 s^{-1} での粘度を測定した。このように320で測定した熔融粘度は22 Pa・sであった。

【0047】

結晶融解温度測定

セイコーインスツルメンツ株式会社製「Exstar 6000」を用い、合成した樹脂試料を、室温から20 /分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度（ T_m 1）の観測後、330で10分間保持した。

【0048】

ついで、20 /分の降温条件で室温まで試料を冷却し、その際に観測される発熱ピークのピークトップの温度を樹脂の結晶化温度（ T_c ）とし、さらに、再度20 /分の昇温条件で測定した際の吸熱ピークを観測し、そのピークトップを示す温度を液晶ポリエステル樹脂の融点結晶融解温度（ T_m ）とした。このように示差走査熱量計により測定される結晶融解温度は280であった。

【0049】

実施例1

調製例で合成したLCPを射出成形機（日精樹脂工業（株）製「UH1000-110」）を用いて300のシリンダー温度にて長さ89 mm、幅54 mm、厚さ0.8 mmのLCP板を成形した。

【0050】

コヒーレント（Coherent）社製Ti：サファイアレーザー（波長780 nm、平均出力600 mW、繰返し数200 kHz、パルス幅200 フェムト秒）を用い、得られたLCP板の表面にフェムト秒レーザーを5倍対物レンズで集光照射（集光面積：直径約50 μm の円面積）した。

【0051】

その結果、照射直後に青色の蛍光（第二高調波：SHG）が発生し、照射スポットにおいては熱衝撃を伴うレーザーアブレーションによる10 μm ～20 μm 程度の穴があき、

10

20

30

40

50

その周辺に改質部分が観察された。図1は表面にフェムト秒レーザーが照射されたLCP板の外観を示す写真である。このレーザーアブレーション機構を利用して、改質された液晶ポリマーの微粒子(ナノ粒子)を生成し、それを目標とする材料の表面に堆積させ改質液晶ポリマーの有機薄膜を創製する製法を確立することが可能になる。またその製法を用いることにより、液晶ポリマー及びそれ以外の有機物質から新規有機エレクトロニクス材料を創製することが可能になる。

【0052】

実施例2

ダイ幅150mm、圧縮比2.0のTダイを装着し、300のシリンダー温度およびダイ温度に設定した東洋精機製ラボプラスミル100C100に、調製例で合成したLCPを供し、巻き取り速度3m/分で巻き取りながら厚み約50 μ mのフィルムを得た。

10

【0053】

サイバーレーザー(Cyber Laser)社製エルビウムドープ石英ファイバーレーザー(波長780nm、平均出力0.14mW、繰り返し数1kHz、パルス幅215フェムト秒)を用い、上記LCPフィルムの6mm \times 24mmの面積部分に対し、照射速度10 μ m/pulse(10000 μ m/s)でフェムト秒レーザーを照射して改質処理を行った。

【0054】

その試料に対しゲル透過クロマトグラフ法(GPC)により分子量分布を測定した。図2はLCPの改質処理部と改質未処理部についてGPC測定の結果を示すスペクトルである。改質処理部を示す曲線aは改質未処理部を示す曲線bよりも分子量が高くなる方向にシフトする分布傾向がある。平均分子量の計算結果を表1に示す。

20

【0055】

[表1]

	数平均 ($M_n / 10^4$)	重量平均 ($M_w / 10^5$)	Z平均 ($M_z / 10^5$)
改質未 処理部	8.78	2.08	3.61
改質処 理部	10.10	2.11	3.64

【0056】

表1の結果によれば、改質処理をした部分の数平均分子量(M_n)は改質処理していない部分のものより約15%上がっていることから、引張強度、衝撃強度、硬さなどが向上していると予想される。

【0057】

実施例3

ガラス基板の上に、実施例2で得られたLCPフィルム(約12mm \times 12mm、板厚50 μ m)を乗せ、ホットステージ上で約320(初期昇温速度40/min)に加熱し熔融状態にした。

40

【0058】

サイバーレーザー(Cyber Laser)社製エルビウムドープ石英ファイバーレーザー(波長780nm、繰り返し数1kHz、パルス幅215フェムト秒)を用い、熔融したLCPフィルムの表面に超短パルスレーザーを5倍対物レンズで集光照射(集光面積:直径約50 μ mの円面積)した。照射はレーザーアブレーションが起こらない範囲に平均出力を調節して行った。

【0059】

得られた改質LCPに対しゲル透過クロマトグラフ法(GPC)による分子量分布の測定を行おうとしたところ、前処理用溶媒(ペンタフロロフェノール)に溶けない物質に変

50

化していた。

【 0 0 6 0 】

固体 N M R 測定

改質 L C P および改質処理していない L C P をフィルムに成形し、固体 N M R 測定を行った。測定条件を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

[表 2]

装置	B r u k e r 社製「A v a n c e 4 0 0」
温度	室温
基準物質	グリシン (外部基準 1 7 6 . 5 p p m)
測定核	1 0 0 . 6 2 4 8 4 2 5 M H z
パルス幅	3 . 0 μ 秒
パルス繰り返し時間	A C Q T M 0 . 0 2 4 9 9 9 4 秒 PD = 8 秒
データ点	P O I N T 1 8 9 2 S A M P O 1 7 5 6
スペクトル幅	3 5 2 1 1 . 2 7 0 H z
パルスモード	水素核 T 1 ρ 緩和時間測定モード
コンタクトタイム	2 . 0 m 秒
試料回転数	1 2 k H z

【 0 0 6 2 】

図 3 は改質 L C P フィルム (中央部) の ^{13}C C P / M A S スペクトルである。図 4 は改質処理していない L C P フィルムの ^{13}C C P / M A S スペクトルである。図 3 のスペクトル中には架橋構造を表わす可能性のあるピーク c が認められた。

【 0 0 6 3 】

緩和時間測定

次に、架橋の有無を評価するため、改質 L C P フィルム及び改質処理していない L C P フィルムについて、分子運動を反映すると考えられる水素核 T₁ ρ 緩和時間測定を行った。この結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 4 】

[表 3]

	1 3 0 p p m	1 2 5 p p m
改質 L C P フィルム (中央部)	1 5 . 6 m 秒	1 7 . 5 m 秒
改質処理していない L C P フィルム	1 4 . 2 m 秒	1 2 . 9 m 秒

【 0 0 6 5 】

改質 L C P フィルムと改質処理していない L C P フィルムとでは、改質 L C P フィルムの方が大きな値となっていることから、改質 L C P フィルムの分子運動性が低下しており、架橋構造の存在が示唆された。

【 0 0 6 6 】

図 5 は、改質 L C P フィルム (中央部) の水素核 T₁ ρ プロットである。図 6 は、改質処理していない L C P フィルムの水素核 T₁ ρ プロットである。

【 0 0 6 7 】

改質 L C P のスペクトル分布上のピーク N o . 7 と N o . 8 の緩和時間の平均値 1 6 . 6 1 m 秒を、改質処理していない L C P のピーク N o . 3 と N o . 4 の緩和時間の平均値 1 3 . 5 5 m 秒で割った値で、重合度の向上割合を近似したところ、重合度は約 2 3 % 向上していた。

【 0 0 6 8 】

コンタクトタイム依存性測定

更に、改質 L C P フィルム及び改質処理していない L C P フィルムについて、コンタクトタイム依存性の測定を行なった。測定条件を表 4 に示す。

【 0 0 6 9 】

[表 4]

装置	B r u k e r 社製「A v a n c e 4 0 0」
温度	室温
基準物質	グリシン (外部基準 176. 5 p p m)
測定核	1 0 0. 6 2 4 8 4 2 5 M H z
パルス幅	3. 0 μ 秒
パルス繰り返し時間	A C Q T M 0. 0 2 4 9 9 9 4 秒 PD=8 秒
データ点	P O I N T 1 8 9 2 S A M P O 1 7 5 6
スペクトル幅	3 5 2 1 1. 2 7 0 H z
パルスモード	c p 測定モード
コンタクトタイム	3. 0 m 秒 (1 μ 秒、5 μ 秒、10 μ 秒、14 μ 秒、16 μ 秒、20 μ 秒、40 μ 秒、60 μ 秒、80 μ 秒、100 μ 秒、500 μ 秒、1 m 秒、1. 5 m 秒、2 m 秒、3 m 秒、4 m 秒、5 m 秒)
試料回転数	1 2 k H z

【 0 0 7 0 】

図 7 は、改質 L C P フィルム (中央部) のコンタクトタイム依存性プロット (130 p p m) である。図 8 は、改質処理していない L C P フィルムのコンタクトタイム依存性プロット (130 p p m) である。これらのプロットによれば、コンタクトタイムの時定数は改質 L C P フィルムで 22. 8 m 秒、改質処理していない L C P フィルムで 75 m 秒であり、改質 L C P フィルムの時定数は改質処理していない L C P フィルムのものよりも小さい。このことは、改質 L C P フィルム中に架橋構造があることを示している。

【 0 0 7 1 】

以上の分析結果から、改質 L C P は架橋構造を有し、その結果重合度が上がっており、改質処理していない L C P と比較して、引張り強度、弾性率、衝撃強度、硬さなどが向上していると考えられる。

【 0 0 7 2 】

実施例 4

溶着防止のためにアルミ箔を敷いたガラス基板の上に、実施例 2 で得られた L C P フィルム (幅約 10 mm x 長さ約 40 mm、板厚約 50 μ m) を 5 枚重ねて乗せ、ホットステージ上で約 380 に加熱し熔融状態にした。

【 0 0 7 3 】

コヒーレント (C o h e r e n t) 社製 T i : サファイアレーザー (波長 780 nm、平均出力 50 mW ~ 500 mW、繰り返し数 200 k H z、パルス幅 150 フェムト秒) を用い、熔融した L C P フィルムの表面に超短パルスレーザー光をシリンドリカルレンズを用いてライン状に変換して、集光照射 (集光面積: 幅約 1 mm x 長さ約 5 mm のライン面積) した。

【 0 0 7 4 】

照射は、集光部の長さ方向と L C P フィルムの長さ方向がほぼ垂直になるように、光源に対して L C P フィルムを位置させ、ついで、L C P フィルムの表面全体が集光部によって 1 回走査されるように、光源に対して L C P フィルムを移動させて行った。超短パルスレーザーの平均出力は、試料ごとに、50 mW、100 mW、300 mW、及び 500 mW と変化させた。

【 0 0 7 5 】

照射後の各フィルムについて引張り試験を行い、初期ヤング率及び破断強度を測定した。試験条件を表 5 に示す。また、測定結果を表 6 に示す。

【 0 0 7 6 】

[表 5]

引張り試験機	Orientec Corporation 社製「RTM-500」
治具間距離	約 15mm
引張り速度	5mm/分

【 0 0 7 7 】

[表 6]

平均出力(mW)	0	50	100	300	500
初期ヤング率(MPa)	840.8	1225.6	1948.5	1461.1	1947.2
破断強度(MPa)	28.5	36.1	57.8	30.7	48.3

【 0 0 7 8 】

図 9 は照射強度（平均出力）に対して初期ヤング率をプロットしたグラフである図 10 は照射強度に対して破断強度をプロットしたグラフである。これらのグラフから、照射強度が増加すると、初期ヤング率および破断強度が高くなる傾向が認められた。

20

【 0 0 7 9 】

この結果より、液晶ポリマーの繊維化における成形加工において、熔融紡糸のノズル出口以前の熔融状態、またはノズル出口以降の熔融又は半熔融状態のファイバーに、照射条件を最適化した超短パルスレーザーを照射することで、非熱的光化学反応を利用することにより重合度を高め、物理的強度を向上させうると考えられる。この方法においては、従来法のように成形後に熱処理で固相重合をさせて重合度を高めるためのプロセス、すなわち真空下における高温処理プロセスが不必要になる利点がある。

【 0 0 8 0 】

この改質された液晶ポリマー繊維には引張破断強度及び初期ヤング率が高くなると同時に、曲げ強度及び圧縮弾性率も高くなる可能性がある。この特性の向上した繊維の応用として例えば、乗用車用、軽トラック用、特に大型トラック・バス用のラジアルタイヤのカーカス材に使用されるスチールコードの代わりに用いることにより、更なるタイヤの軽量化及びそれに伴う性能の向上、耐久性（屈曲疲労性）の向上、などが可能になる。

30

【 0 0 8 1 】

また液晶ポリマーのフィルム化における成膜加工においても、ダイ出口以前の熔融状態、またはダイ出口以降の熔融又は半熔融状態のフィルムに最適照射することにより、物理的強度及び縦横方向（流れ方向：MDとこれと直交する方向：TD）の強度の均一性を向上させうると考えられる。更にこの改質方法には、従来の液晶ポリマーに高周波（THz）領域の電磁波を透過しにくい特性を持たせる可能性があることから、高周波・誘電特性（低誘電損失）により優れた耐熱フィルムを創製できうると考えられる。

40

【 0 0 8 2 】

また、当該超短パルスレーザーによる光化学反応を利用する以外にも、その他の種類のレーザー、又は光源による照射を最適設計することにより、同等の改質効果を上げることができれば、改質における光変換効率をさらに向上させうると考えられる。

【 0 0 8 3 】

実施例 5

実施例 2 で得られた LCP フィルム（幅約 10mm × 長さ約 40mm、板厚約 50 μm）の表面に対し、コヒーレント（Coherent）社製 Ti：サファイアレーザー（波

50

長780nm、繰り返し数200kHz、パルス幅150フェムト秒、平均出力500mW)を用い、シリンドリカルレンズを用いて超短パルスレーザー光をライン状に変換して集光照射(集光面積:幅約1mm×長さ約5mmのライン面積)した。

【0084】

照射は、集光部の長さ方向とLCPフィルムの長さ方向がほぼ垂直になるように、光源に対してLCPフィルムを位置させ、ついで、LCPフィルムの表面全体が集光部によって1回走査されるように、光源に対してLCPフィルムを移動させて行った。

【0085】

テラヘルツ測定機(先端赤外社製「pulseIRS-2004」)を用いて、照射後のフィルムについてテラヘルツ(THz)分光スペクトル測定を行った。

10

【0086】

図11は照射後のフィルムについてテラヘルツ分光スペクトル測定を行った結果を示すスペクトルである。図12は未照射のフィルムについてテラヘルツ分光スペクトル測定を行った結果を示すスペクトルである。図13は照射後のフィルムについてのスペクトルから未照射のフィルムについてのスペクトルを差し引いた差分を示すスペクトルである。

【0087】

図13に示されたスペクトルより、照射後のフィルムは、テラヘルツ電磁波の透過率が、未照射のフィルムよりも低くなっていることが認められた。電磁波の透過率が減少した原因のひとつは、ポリマーの分子間で架橋構造が形成されたことと考えられる。かかるポリマーはテラヘルツ電磁波シールド材やフォトニクス材料への応用が有望である。

20

【0088】

また、本発明の改質方法には、従来の液晶ポリマーフィルムに高周波(THz)領域の電磁波を透過しにくい特性を持たせる可能性があることから、更に高周波・誘電特性(低誘電損失)に優れた耐熱フィルムを提供できることが考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】表面にフェムト秒レーザーが照射されたLCP板の外観を示す写真である。

【図2】LCPの改質処理部と改質未処理部についてGPC測定の結果を示すスペクトルである。

【図3】改質LCPフィルム(中央部)の ^{13}C CP/MASスペクトルである。

30

【図4】改質処理していないLCPフィルムの ^{13}C CP/MASスペクトルである。

【図5】改質LCPフィルム(中央部)の水素核 T_1 プロットである。

【図6】改質処理していないLCPフィルムの水素核 T_1 プロットである。

【図7】改質LCPフィルム(中央部)のコンタクトタイム依存性プロット(130ppm)である。

【図8】改質処理していないLCPフィルムのコンタクトタイム依存性プロット(130ppm)である。

【図9】LCPフィルムの引張り試験において、照射強度に対して初期ヤング率をプロットしたグラフである。

【図10】LCPフィルムの引張り試験において、照射強度に対して破断強度をプロットしたグラフである。

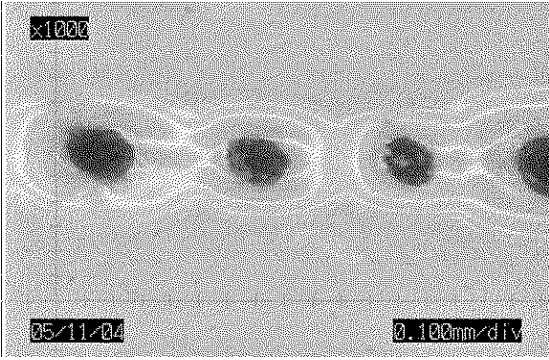
40

【図11】照射後のLCPフィルムについてテラヘルツ分光スペクトル測定を行った結果を示すスペクトルである。

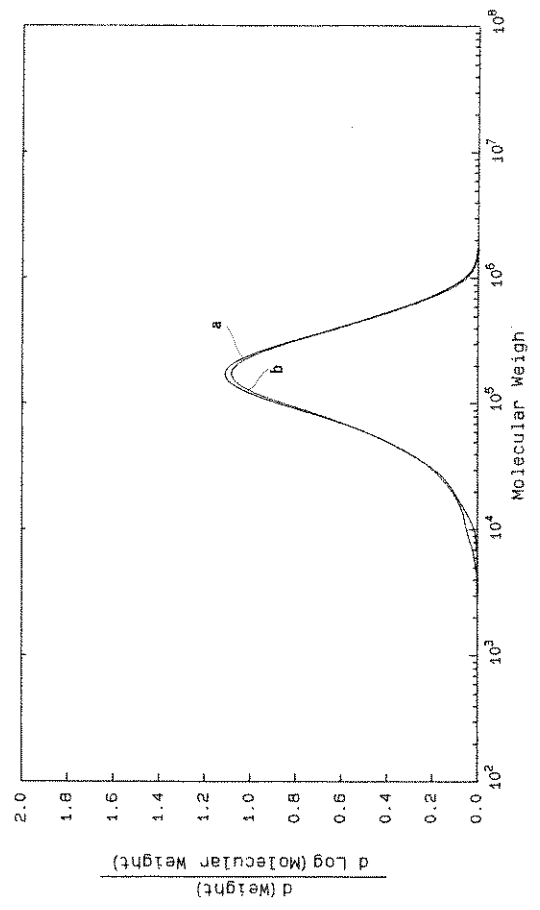
【図12】未照射のLCPフィルムについてテラヘルツ分光スペクトル測定を行った結果を示すスペクトルである。

【図13】照射後のLCPフィルムについてのスペクトルから未照射のフィルムについてのスペクトルを差し引いた差分を示すスペクトルである。

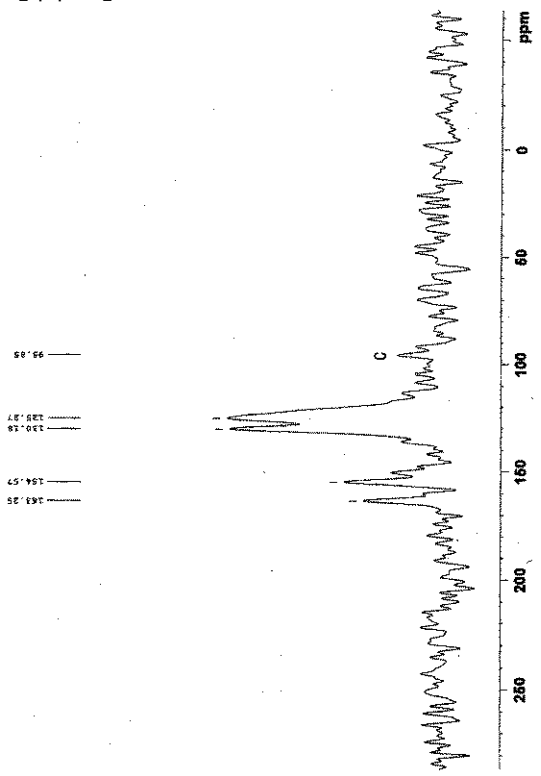
【 図 1 】



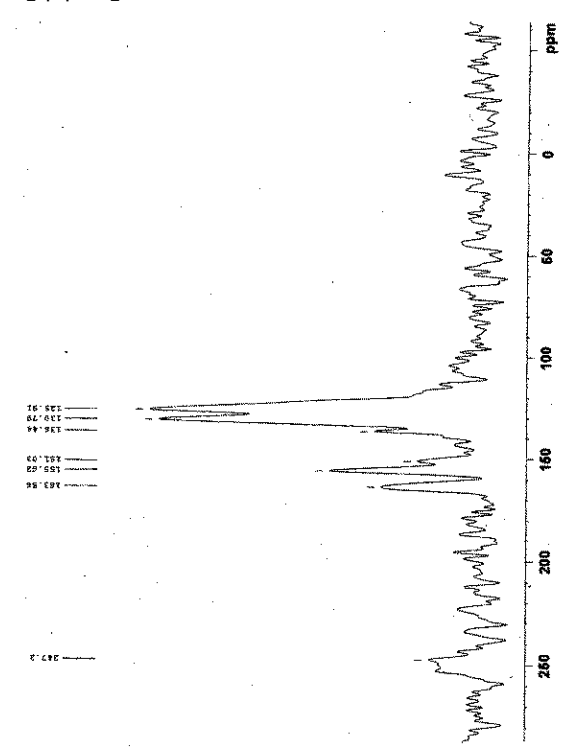
【 図 2 】



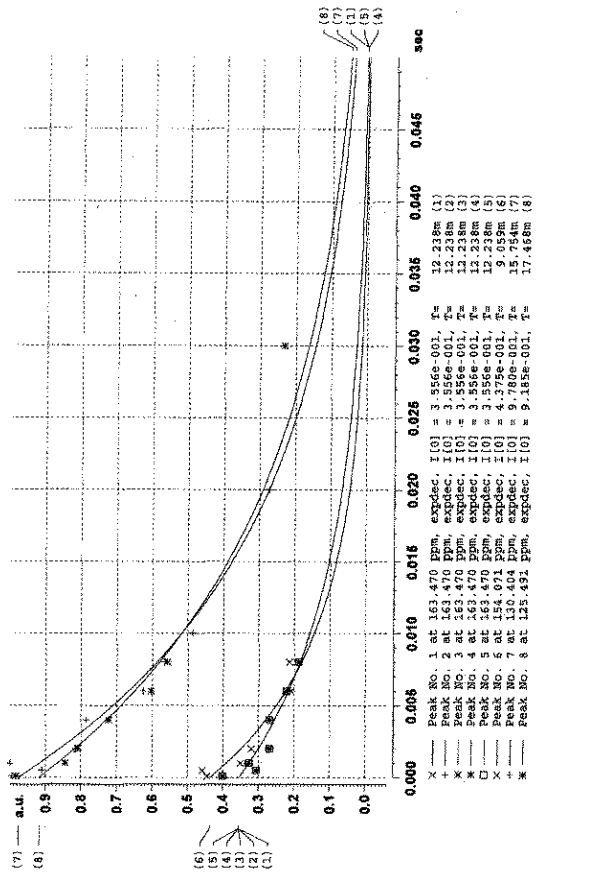
【 図 3 】



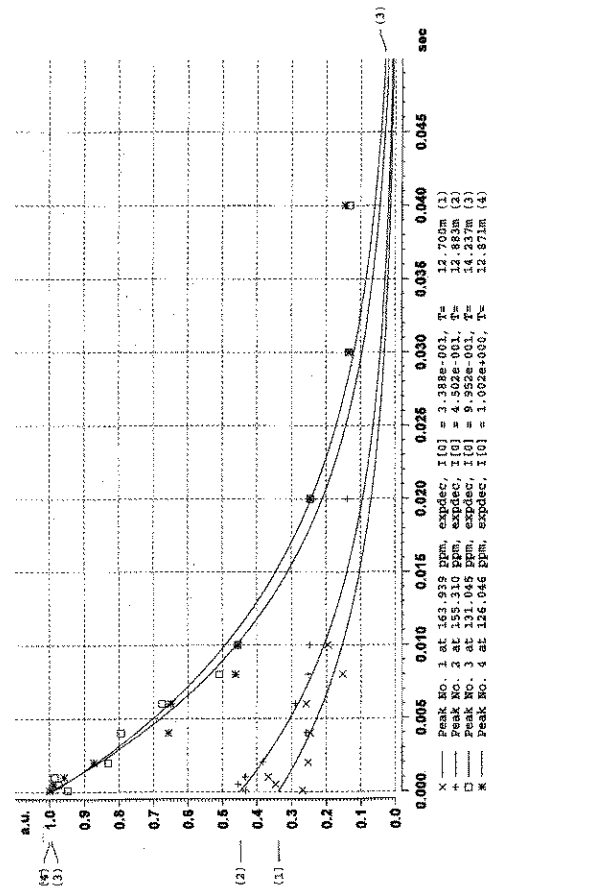
【 図 4 】



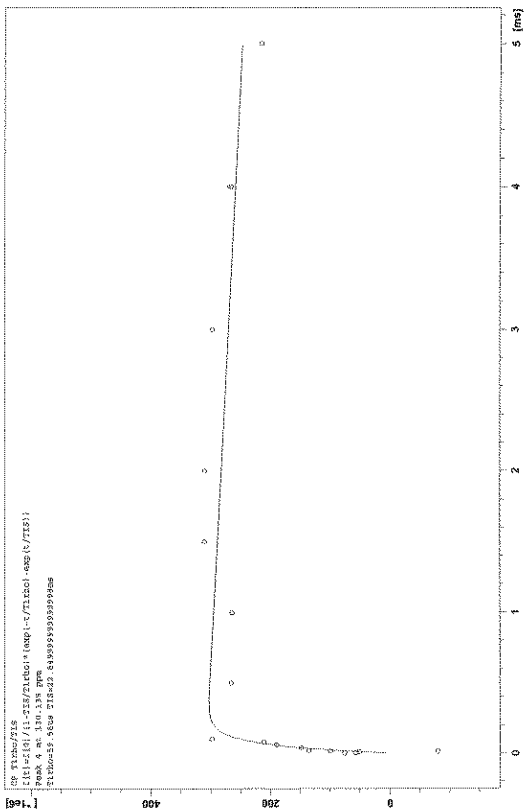
【 5 】



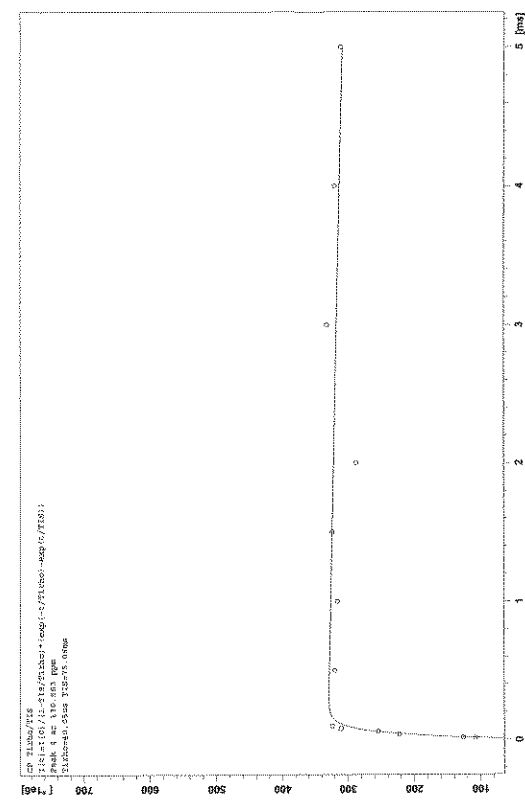
【 6 】



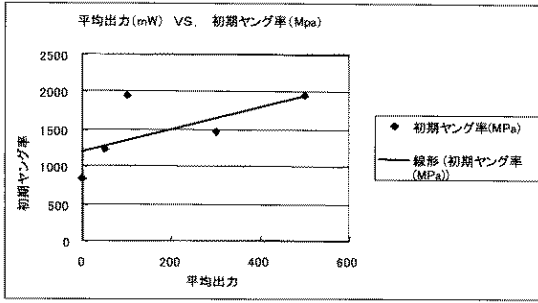
【 7 】



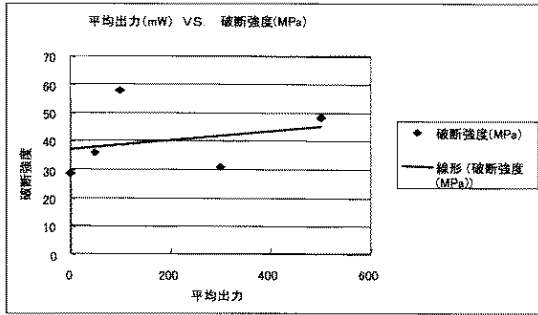
【 8 】



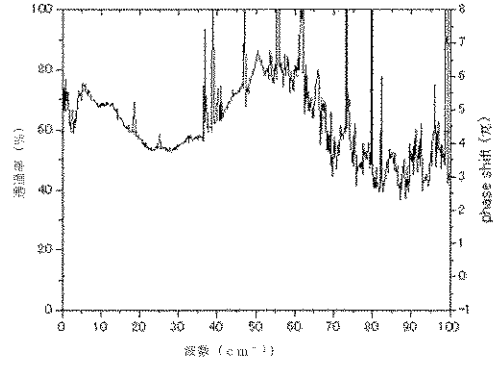
【 図 9 】



【 図 10 】

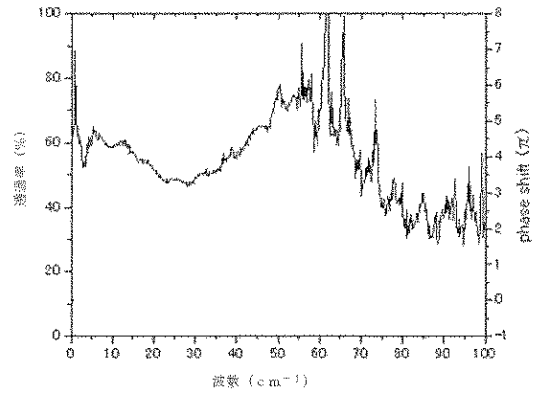


【 図 11 】

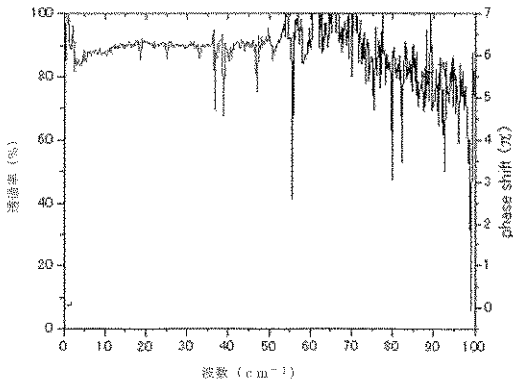


10

【 図 12 】



【 図 13 】



【手続補正書】

【提出日】平成20年2月21日(2008.2.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

液晶ポリマーにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程を包含する液晶
ポリマーの改質方法であって、

該レーザーの出力は照射対象物の集光部にアブレーションが起こらない範囲に調節され
ており、

改質効果として、テラヘルツ電磁波の透過率が減少することを含んでいる、
液晶ポリマーの改質方法。

【請求項2】

サーモトロピック液晶ポリマーにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工
程を包含する液晶ポリマーの改質方法であって、

該レーザーの出力は照射対象物の集光部にアブレーションが起こらない範囲に調節され
ており、

改質効果として、テラヘルツ電磁波の透過率が減少することを含んでいる、
液晶ポリマーの改質方法。

【請求項3】

サーモトロピック液晶ポリマーの固体フィルムを形成する工程；および

該固体フィルムにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程；
を包含する液晶ポリマーの改質方法であって、

該レーザーの出力は照射対象物の集光部にアブレーションが起こらない範囲に調節され
ており、

改質効果として、テラヘルツ電磁波の透過率が減少することを含んでいる、
液晶ポリマーの改質方法。

【請求項4】

前記レーザーの平均出力は、シリンダリカルレンズを用いてレーザー光をライン状に変
換して幅約1mm×長さ約5mmのライン面積に集光するときは100～800mWに調
節して行われる、請求項3記載のポリマーの改質方法。

【請求項5】

サーモトロピック液晶ポリマーの溶融体を形成する工程；および

該溶融体にパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程；
を包含する液晶ポリマーの改質方法。

【請求項6】

前記レーザーの平均出力は、シリンダリカルレンズを用いてレーザー光をライン状に変
換して幅約1mm×長さ約5mmのライン面積に集光するときは30～2000mWに調
節して行われる、請求項5記載の液晶ポリマーの改質方法。

【請求項7】

前記液晶ポリマーが、

4-ヒドロキシ安息香酸73モル% / 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸27モル%共重
合体；

4-ヒドロキシ安息香酸42モル% / 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸16モル% / ヒ
ドロキノン21モル% / テレフタル酸21モル%共重合体；

4-ヒドロキシ安息香酸70モル% / 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸2モル% / ヒド
ロキノン14モル% / 2,6-ナフタレンジカルボン酸14モル%共重合体；

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 60 モル% / 4 - アミノフェノール 20 モル% / テレフタル酸 20 モル% 共重合体；

4 - ヒドロキシ安息香酸 60 モル% / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 4 モル% / 4 - アミノフェノール 4 モル% / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル 14 モル% / テレフタル酸 16 モル% 共重合体；および

4 - ヒドロキシ安息香酸 60 モル% / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル 20 モル% / テレフタル酸 15 モル% / イソフタル酸 5 モル% 共重合体；

からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリエステルを含む請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の方法により得られる改質液晶ポリマー。

【手続補正書】

【提出日】平成 20 年 7 月 18 日 (2008.7.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶ポリマーにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザー光を照射する工程を包含する液晶ポリマーの改質方法であって、

該レーザー光の平均出力は照射対象物の集光部にアブレーションが起こらない範囲に調節されており、

改質効果として、テラヘルツ (10^{12} Hz) 電磁波の透過率が減少することを含んでいる、液晶ポリマーの改質方法。

【請求項 2】

サーモトロピック液晶ポリマーにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザー光を照射する工程を包含する液晶ポリマーの改質方法であって、

該レーザー光の平均出力は照射対象物の集光部にアブレーションが起こらない範囲に調節されており、

改質効果として、テラヘルツ (10^{12} Hz) 電磁波の透過率が減少することを含んでいる、液晶ポリマーの改質方法。

【請求項 3】

サーモトロピック液晶ポリマーの固体フィルムを形成する工程；および

該固体フィルムにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザー光を照射する工程；を包含する液晶ポリマーの改質方法であって、

該レーザー光の平均出力は照射対象物の集光部にアブレーションが起こらない範囲に調節されており、

改質効果として、テラヘルツ (10^{12} Hz) 電磁波の透過率が減少することを含んでいる、液晶ポリマーの改質方法。

【請求項 4】

前記レーザー光の平均出力は、シリンドリカルレンズを用いてレーザー光をライン状に変換して幅約 1 mm × 長さ約 5 mm のライン面積に集光するときは 100 ~ 800 mW に調節して行われる、請求項 3 記載の液晶ポリマーの改質方法。

【請求項 5】

サーモトロピック液晶ポリマーの溶融体又は溶融状態を形成する工程；および

該溶融体又は溶融状態にパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザー光を照射する工程；を包含する液晶ポリマーの改質方法。

【請求項 6】

10

20

30

40

50

前記レーザー光の平均出力は、シリンドリカルレンズを用いてレーザー光をライン状に変換して幅約1mm×長さ約5mmのライン面積に集光するときは30~2000mWに調節して行われる、請求項5記載の液晶ポリマーの改質方法。

【請求項7】

前記液晶ポリマーが、

4-ヒドロキシ安息香酸73モル%/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸27モル%共重合体；

4-ヒドロキシ安息香酸42モル%/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸16モル%/ヒドロキノン21モル%/テレフタル酸21モル%共重合体；

4-ヒドロキシ安息香酸70モル%/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸2モル%/ヒドロキノン14モル%/2,6-ナフタレンジカルボン酸14モル%共重合体；

2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸60モル%/4-アミノフェノール20モル%/テレフタル酸20モル%共重合体；

4-ヒドロキシ安息香酸60モル%/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸4モル%/4-アミノフェノール4モル%/4,4'-ジヒドロキシビフェニル14モル%/テレフタル酸16モル%共重合体；および

4-ヒドロキシ安息香酸60モル%/4,4'-ジヒドロキシビフェニル20モル%/テレフタル酸15モル%/イソフタル酸5モル%共重合体；

からなる群から選択される少なくとも1種のポリエステルを含む請求項1~6のいずれか記載の方法。

【請求項8】

請求項1~7のいずれか記載の方法により得られる改質液晶ポリマー。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶ポリマーの改質方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ポリマー(LCP)は液状で分子のからみ合いがすくなく、剪断力を加えると1方向に配向し、冷却すると分子が配向したまま固化するために、高強度、高弾性率が得られる。例えば、全芳香族ポリアミドは高強度、高弾性率、耐熱性に優れた繊維やフィルムとして知られている。しかしながら、これは溶媒中に溶解して液晶を形成する溶液型液晶ポリマーであり、溶液成形による以外には繊維やフィルムをつくれないう点がある。

【0003】

他方、全芳香族ポリエステルは熔融状態で液晶を形成する熔融型液晶ポリマーであり、溶液成形できるという大きな利点がある。しかしながら、熔融状態の粘度を低く保つ必要があり、成形前には重合度を十分に上げることができない。そのため、溶液型液晶と比較して物理的な強度の向上には限界がある。成形後に固相重合させて重合度を高める方法も知られているが、真空下での高温処理が必要となり、製造コストが高くなる。

【0004】

フェムト秒レーザーは、一般に光線のパルス幅が数~数百フェムト秒のレーザーをいう。フェムト秒レーザーはパルス幅が非常に短く、 10^{-15} 秒程度のごく短時間に光パルスが閉じ込められているために、1パルス中の到達出力が高い。このような超高強度超短パルスレーザーの光線を集光照射すると、熱伝導が起こる前に対象物に瞬時にエネルギーを注入することができる。そのため、照射位置周辺が損傷を受け難く、微細加工を行う用

途に主として用いられている。

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 にはポリエステルを熔融紡糸する際に、紡糸口金から出たポリエステルに所定のエネルギー密度でレーザーを照射することが記載されている。この方法では、吐出後の糸温度を上げて糸を細化するための加熱手段としてレーザー照射を用いている。その一方で、紡糸温度は比較的低くしてポリエステルの熱分解を防止することにより、繊維の延伸性を向上させている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 には、ポリマー材料に超短パルスレーザーを照射してポリマーの配向方向を変化させることが記載されている。また、特許文献 3 にはプラスチック材料に超短パルスレーザーを照射してプラスチック構造を変化させることが記載されている。これらの方法では、液晶の配向性や屈折率のような、ポリマーの光学的特性が変化したことが確認されている。

【 0 0 0 7 】

熱損傷を抑制しながら、ポリマーに瞬時にエネルギーを注入することにより、ポリマーの分子構造、重合度、分子量分布などを変化させる試みは、これまで行われていない。液晶ポリマーは分子の配向性に優れているため、エネルギーを注入する対象物として液晶ポリマーを使用すると、物理的・化学的・特性の向上につながる実質的な構造変化が期待される。

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 3 2 4 0 1 7

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 5 3 0 1 9

【特許文献 3】特開 2 0 0 4 - 8 8 8 1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、従来の液晶ポリマーと比較して物理的強度（例えば、機械的強度）等が向上する、液晶ポリマーの改質方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、液晶ポリマーにパルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーを照射する工程を包含する、液晶ポリマーの改質方法を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の改質液晶ポリマー（特に熔融型）は、従来のものと比較して重合度が実質的に向上しており、架橋構造の存在が推定され、照射強度（本明細書では、「照射強度」は「平均出力」と同意義である。）を適切に上げることにより引張強度、弾性率が向上することが認められた。

【 0 0 1 1 】

このことにより、液晶ポリマーの繊維化における紡糸加工において、紡糸のノズル出口以前の熔融状態、またはノズル出口以降の熔融又は半熔融状態のファイバーに、照射条件を最適化した超短パルスレーザーを照射することで、非熱的光化学反応を利用することにより重合度を高め、物理的強度を向上させようと考えられる。この方法においては、従来法のように紡糸後に熱処理で固相重合をさせて重合度を高めるためのプロセス、すなわち真空下における高温処理プロセスが不必要になる利点がある。

【 0 0 1 2 】

この改質された液晶ポリマー繊維には引張破断強度及び初期ヤング率が高くなると同時に、曲げ強度及び圧縮弾性率も高くなる可能性がある。この特性の向上した繊維の応用として例えば、乗用車用、軽トラック用、特に大型トラック・バス用のラジアルタイヤのカ

10

20

30

40

50

ーカス材に使用されるスチールコードの代わりに用いることにより、更なるタイヤの軽量化及びそれに伴う性能の向上、耐久性（屈曲疲労性）の向上、などが可能になる。

【0013】

また液晶ポリマーのフィルム化における成膜加工においても、ダイ出口以前の熔融状態、またはダイ出口以降の熔融又は半熔融状態のフィルムに最適照射することにより、物理的強度及び縦横方向（流れ方向：MDとこれと直交する方向：TD）の強度の均一性を向上させることが考えられる。更にこの改質方法には、従来の液晶ポリマーに高周波、テラヘルツ（ 10^{12} Hz）領域の電磁波を透過しにくい特性を持たせる可能性があることから、高周波・誘電特性（低誘電損失）により優れた耐熱フィルムを創製できうると考えられる。

10

【0014】

また、当該超短パルスレーザーによる光化学反応を利用する以外にも、その他の種類のレーザー、又は光源による照射を最適設計することにより、同等の改質効果を上げることができれば、改質における光変換効率をさらに向上させうると考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

改質される液晶ポリマーは溶液型でも熔融型でもよい。しかしながら、重合度や物理的強度が向上する改質効果は熔融型について顕著に得られる。熔融型液晶ポリマーは異方性熔融相を形成するポリマーであり、当業者にサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれているものである。

20

【0016】

異方性熔融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することができる。より具体的には、異方性熔融相の確認は、Leitz偏光顕微鏡を使用し、Leitzホットステージにのせた試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。上記ポリマーは光学的に異方性である。即ち、直交偏光子の間で検査したときに光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、たとえ静止状態であっても偏光は透過する。

【0017】

液晶ポリマーとしては、具体的には、例えば芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、芳香族アミノカルボン酸などから選ばれたモノマー単位、特に芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれたモノマー単位を構成単位とする異方性熔融相を形成する液晶ポリエステル樹脂ならびに液晶ポリエステルアミドである。

30

【0018】

前記芳香族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、たとえば4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-7-ナフトエ酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-5-メチル-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-5-メトキシ-6-ナフトエ酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-5-クロロ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-7-クロロ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-5,7-ジクロロ-6-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびそのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体など、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中では4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸が得られるポリマーの特性や融点を調整しやすいという点から好ましい。

40

【0019】

前記芳香族ジカルボン酸の具体例としては、例えばテレフタル酸、クロロテレフタル酸、ジクロロテレフタル酸、ブromoテレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、エチルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、エトキシテレフタル酸、イソフタル

50

酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ターフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシブタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,3'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3,3'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、およびそれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体など、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中ではテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が得られる液晶ポリマーの機械物性、耐熱性、融点温度、成形性を適度なレベルに調節しやすいことから好ましい。

【0020】

前記芳香族ジオールの具体例としては、たとえばヒドロキノン、クロロヒドロキノン、メチルヒドロキノン、1-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、レゾルシン、4-クロルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4''-ジヒドロキシターフェニル、2,6-ナフタレンジオール、1,6-ナフタレンジオール、2,7-ナフタレンジオール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどの芳香族ジオールおよびそのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体など、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中ではヒドロキノンおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルが重合時の反応性、得られる液晶ポリマーの特性などの点から好ましい。

【0021】

前記芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、芳香族アミノカルボン酸の具体例としては、たとえば4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ヒドロキシアミン、1,4-フェニレンジアミン、N-メチル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド(チオジアニン)、2,5-ジアミノトルエン、4,4'-エチレンジアニン、4,4'-ジアミノジフェノキシエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(メチレンジアニン)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(オキシジアニン)などの芳香族ジアミン、4-アミノ安息香酸、2-アミノ-6-ナフトエ酸、2-アミノ-7-ナフトエ酸などの芳香族アミノカルボン酸など、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0022】

また、液晶ポリマーは、本発明の目的を損なわない範囲で前記モノマー単位のほかに、たとえば脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、芳香族メルカプトカルボン酸、芳香族ジチオール、芳香族メルカプトフェノールなどを共重合せしめてもよい。

【0023】

前記脂環族ジカルボン酸、脂環族ジオールおよび前記脂肪族ジオールの具体例としては、例えばヘキサヒドロテレフタル酸、トランス-1,4-シクロヘキサンジオール、シス-1,4-シクロヘキサンジオール、トランス-1,4-シクロヘキサンジメタノール、シス-1,4-シクロヘキサンジメタノール、トランス-1,3-シクロヘキサンジオール、シス-1,2-シクロヘキサンジオール、トランス-1,3-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの直鎖状または分鎖状脂肪族ジオールなど、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0024】

10

20

30

40

50

前記芳香族メルカプトカルボン酸、芳香族ジチオール、芳香族ジチオール、芳香族メルカプトフェノールの具体例としては、たとえば4-メルカプト安息香酸、2-メルカプト-6-ナフトエ酸、2-メルカプト-7-ナフトエ酸、ベンゼン-1,4-ジチオール、ベンゼン-1,3-ジチオール、2,6-ナフタレン-ジチオール、2,7-ナフタレン-ジチオール、4-メルカプトフェノール、3-メルカプトフェノール、6-メルカプトフェノール、7-メルカプトフェノールなど、ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0025】

好ましい液晶ポリマーの具体例としては、例えば下記のモノマー構成単位からなるものが挙げられる。

【0026】

4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/イソフタル酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/イソフタル酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル/ヒドロキノン共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/ヒドロキノン共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/テレフタル酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/テレフタル酸/ヒドロキノン共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸/ヒドロキノン共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸/ヒドロキノン共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸/ヒドロキノン共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸/ヒドロキノン/4,4'-ジヒドロキシビフェニル共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/4-アミノフェノール共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル/4-アミノフェノール共重合体；2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/テレフタル酸/4-アミノフェノール共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸/ヒドロキノン/4,4'-ジヒドロキシビフェニル共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/テレフタル酸/4-アミノフェノール共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/テレフタル酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル共重合体；4-アミノフェノール共重合体；2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/テレフタル酸/ヒドロキノン共重合体；2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/テレフタル酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/エチレングリコール共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/テレフタル酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル/エチレングリコール共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/テレフタル酸/エチレングリコール共重合体；4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/テレフタル酸/4,4'-ジヒドロキシビフェニル/エチレングリコール共重合体。

【0027】

液晶ポリマーとしては、例えば、

4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸共重合体、好ましくはこれらの73モル%/27モル%共重合体；

4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/ヒドロキノン/テレフタル酸共重合体、好ましくはこれらの42モル%/16モル%/21モル%/21モル%共重合体；

4-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸/ヒドロキノン/2,6-ナフタレンジカルボン酸共重合体、好ましくはこれらの70モル%/2モル%/14モル%/14モル%共重合体；

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / 4 - アミノフェノール / テレフタル酸共重合体、好ましくはこれらの 60 モル% / 20 モル% / 20 モル% 共重合体；

4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / 4 - アミノフェノール / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / テレフタル酸共重合体、好ましくはこれらの 60 モル% / 4 モル% / 4 モル% / 14 モル% / 16 モル% 共重合体；および

4 - ヒドロキシ安息香酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / テレフタル酸 / イソフタル酸共重合体、好ましくはこれらの 60 モル% / 20 モル% / 15 モル% / 5 モル% 共重合体；

からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリエステルを含むものが特に好ましい。

【0028】

液晶ポリエステル樹脂の製造方法には特に限定はなく、前記構成成分の組み合わせからなるエステル結合を形成させる公知のポリエステルの重縮合法、具体的には、たとえば溶融アシドリシス法、スラリー重合法などを用いることができる。

【0029】

前記溶融アシドリシス法とは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、芳香族アミノカルボン酸などから選ばれたモノマーを、熱交換流体を存在させずに反応させる方法であり、最初にモノマーを加熱して反応物質の溶融溶液を形成し、続いて反応を行うことによって溶融ポリマーが得られる。この方法においては、副生する揮発物（具体的には、たとえば酢酸、水など）の除去を容易にするために、縮合の最終段階で真空を適用してもよい。

【0030】

前記スラリー重合法とは、熱交換媒質中でモノマーを反応させる方法であり、ポリマーは熱交換媒質中に懸濁した状態で得られる。

【0031】

前記溶融アシドリシス法およびスラリー重合法のいずれの場合においても、使用するモノマー中のヒドロキシル基および/またはアミノ基を含有するモノマーは予め低級脂肪酸エステル（好ましくはアセチル体）として反応に供するか、あるいは重合時に低級脂肪酸無水物（好ましくは無水酢酸）を同時に系内に添加して反応させることが好ましい。低級脂肪酸としては、炭素数 2 ~ 6、さらには 2 ~ 4 のものが好ましく、特に酢酸が最も好ましい。

【0032】

前記溶融アシドリシス法またはスラリー法のいずれの場合においても反応時、必要に応じて触媒を用いてもよい。

【0033】

前記必要に応じて用いられる触媒の具体例としては、例えばジアルキルスズオキシド（例えばジブチルスズオキシドなど）；ジアルールスズオキシドなどの有機スズ化合物；二酸化チタン、三酸化アンチモン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物；カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩（例えば酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛）；ルイス酸（たとえば BF_3 ）、ハロゲン化水素（例えば HCl ）などの気体状酸触媒などが挙げられる。

【0034】

前記触媒の使用割合は、通常モノマーの重量を基準にして、0.5 ppm ~ 20 重量%、更には 1 ppm ~ 10 重量% であるのが好ましい。また、本発明の改質法に使用される液晶ポリマーは、その耐熱性および成形性のバランスから、示差走査熱量計により測定された融点が、好ましくは 250 ~ 400、より好ましくは 270 ~ 350 の範囲にあるものが望ましい。

【0035】

かかる液晶ポリマーにフェムト秒レーザーを照射することにより改質を行う。照射対象の液晶ポリマーはどのような形態のものでよい。例えば、繊維状、微粒子状、板状、フィルム状などに成形した形態、溶液および溶融体を膜状、微粒子状にした形態などが好ま

10

20

30

40

50

しい。上記成形方法としては、射出成形法、押出成形法や紡糸法などを用いてよい。当然、これらの方法で得られる成形体を照射対象として用いてよい。

【0036】

フェムト秒レーザーの照射スポット径は特に制限されず、目的とする変化部の大きさやその変化の種類又は該変化の程度、レンズの大きさや開口数又は倍率などに応じて適宜選択することができ、例えば、直径50 μm以下（好ましくは0.1～10 μm程度）の範囲から選択することができる。またシリンドリカルレンズを用いてレーザー光をライン状に変換して集光照射する場合、例えば幅約1 mm×長さ約5 mmのライン面積を選択することもできる。

【0037】

ここでいうフェムト秒レーザーとは、パルス幅が 10^{-12} 秒以下の光線を有する超短パルスレーザーをいう。例えば、パルス幅が 1×10^{-15} 秒～ 1×10^{-12} 秒、好ましくは 10×10^{-15} 秒～ 500×10^{-15} 秒より好ましくは 50×10^{-15} 秒～ 300×10^{-15} 秒の光線を有するパルスレーザーであればよい。

【0038】

フェムト秒レーザーは、例えば、チタン・サファイア結晶を媒質とするレーザー、エルビウムまたはイッテリビウムドープ石英のファイバーレーザーや色素レーザーを再生、増幅して得ることができる。フェムト秒レーザーの波長は、例えば、260～800 nmから適宜選択する。また、フェムト秒レーザーの繰り返し数は、例えば、1 Hz～80 MHzの範囲から選択し、通常、10 Hz～500 kHz程度である。

【0039】

フェムト秒レーザーの平均出力又は照射エネルギーは特に制限されず、対象物の種類や状態等に応じて適宜選択することができる。使用する集光手段をも考慮して、照射対象物の集光部にアブレーションが起こらない範囲に調節することが好ましい。

【0040】

例えば、固体フィルム状の液晶ポリマーに照射する場合、照射光を、対物レンズを用いて直径約50 μmの円面積に集光照射するときは、平均出力を0.06～0.16 mW、好ましくは0.08～0.14 mWに調節し、シリンドリカルレンズを用いて照射光をライン状に変換して、幅約1 mm×長さ約5 mmのライン面積に集光照射するときは、100～800 mW、好ましくは300～700 mWに調節する。

【0041】

また、溶融されて液体フィルム状又は半溶融状態になった液晶ポリマーに照射する場合、照射光を、対物レンズを用いて直径約50 μmの円面積に集光照射するときは、平均出力をレーザーアブレーションが起こらない範囲に調節し、シリンドリカルレンズを用いて照射光をライン状に変換して、幅約1 mm×長さ約5 mmのライン面積に集光照射するときは、30～2000 mW、好ましくは50～500 mWに調節する。

【0042】

フェムト秒レーザーの平均出力が低すぎると改質効果が不十分となり、高すぎると照射対象物の照射スポット部に熱衝撃を伴うレーザーアブレーションが生じるおそれがある。

【0043】

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例中、「部」などの量は、特に断らない限り重量基準である。

【実施例】

【0044】

調製例

液晶ポリマー（LCP）の合成

4 ヒドロキシ安息香酸256部、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸129部及び無水酢酸266部を、攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に40～145 を1時間かけて昇温し、145 で0.5時間保った後、325 まで7時間で昇温し、さらに325 で30分反応させた後、325 で減圧を行った。90分で1

10

20

30

40

50

00 torrまで減圧し、更に100 torr下で10分重合反応を行った時点で所定の攪拌トルクに達したので重合槽を密閉し、窒素ガスにより重合槽内を0.1 MPaに加圧し反応を終了した。

【0045】

次いで重合槽底部のバルブを開き、ダイスを通じ重合槽内容物をストランド状に抜き出し、重合槽直下に設置された水冷式のコンベアによりストランドをカッターへ送り、ペレット状に切断することによりポリマーのペレットを得た。

【0046】

溶融粘度測定

合成した樹脂を溶融粘度測定装置（東洋精機（株）製「キャピログラフ1A」）を用い、0.7 mm × 10 mmのキャピラリーで測定温度320、剪断速度 10^3 s^{-1} での粘度を測定した。このように320で測定した溶融粘度は22 Pa・sであった。

10

【0047】

結晶融解温度測定

セイコーインスツルメンツ株式会社製「Exstar6000」を用い、合成した樹脂試料を、室温から20 /分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度（ T_m ）の観測後、330で10分間保持した。

【0048】

ついで、20 /分の降温条件で室温まで試料を冷却し、その際に観測される発熱ピークのピークトップの温度を樹脂の結晶化温度（ T_c ）とし、さらに、再度20 /分の昇温条件で測定した際の吸熱ピークを観測し、そのピークトップを示す温度を液晶ポリエステル樹脂の融点結晶融解温度（ T_m ）とした。このように示差走査熱量計により測定される結晶融解温度は280であった。

20

【0049】

実施例1

調製例で合成したLCPを射出成形機（日精樹脂工業（株）製「UH1000-110」）を用いて300のシリンダー温度にて長さ89 mm、幅54 mm、厚さ0.8 mmのLCP板を成形した。

【0050】

コヒーレント（Coherent）社製Ti：サファイアレーザー（波長780 nm、平均出力600 mW、繰り返し数200 kHz、パルス幅200 フェムト秒）を用い、得られたLCP板の表面にフェムト秒レーザー光を5倍対物レンズで集光照射（集光面積：直径約50 μm の円面積）した。

30

【0051】

その結果、照射直後に青色の蛍光（第二高調波：SHG）が発生し、照射スポットにおいては熱衝撃を伴うレーザーアブレーションによる10 μm ~ 20 μm 程度の穴があき、その周辺に改質部分が観察された。図1は表面にフェムト秒レーザーが照射されたLCP板の外観を示す写真である。このレーザーアブレーション機構を利用して、改質された液晶ポリマーの微粒子（ナノ粒子）を生成し、それを目標とする材料の表面に堆積させ改質液晶ポリマーの有機薄膜を創製する製法を確立することが可能になる。またその製法を用いることにより、液晶ポリマー及びそれ以外の有機物質から新規有機エレクトロニクス材料を創製することが可能になる。

40

【0052】

実施例2

ダイ幅150 mm、圧縮比2.0のTダイを装着し、300のシリンダー温度およびダイ温度に設定した東洋精機製ラボプラストミル100C100に、調製例で合成したLCPを供し、巻き取り速度3 m /分で巻き取りながら厚み約50 μm のフィルムを得た。

【0053】

サイバーレーザー（Cyber Laser）社製エルビウムドープ石英ファイバーレーザー（波長780 nm、平均出力0.14 mW、繰り返し数1 kHz、パルス幅215

50

フェムト秒)を用い、上記LCPフィルムの6mm×24mmの面積部分に対し、照射速度10μm/pulse(10000μm/s)でフェムト秒レーザーを照射して改質処理を行った。

【0054】

その試料に対しゲル透過クロマトグラフ法(GPC)により分子量分布を測定した。図2はLCPの改質処理部と改質未処理部についてGPC測定の結果を示すスペクトルである。改質処理部を示す曲線aは改質未処理部を示す曲線bよりも分子量が高くなる方向にシフトする分布傾向がある。平均分子量の計算結果を表1に示す。

【0055】

[表1]

10

	数平均 ($M_n / 10^4$)	重量平均 ($M_w / 10^5$)	Z平均 ($M_z / 10^5$)
改質未 処理部	8.78	2.08	3.61
改質処 理部	10.10	2.11	3.64

【0056】

表1の結果によれば、改質処理をした部分の数平均分子量(M_n)は改質処理していない部分のものより約15%上がっていることから、引張強度、衝撃強度、硬さなどが向上していると予想される。

20

【0057】

実施例3

ガラス基板の上に、実施例2で得られたLCPフィルム(約12mm×12mm、板厚50μm)を乗せ、ホットステージ上で約320(初期昇温速度40/min)に加熱し熔融状態にした。

【0058】

サイバーレーザー(Cyber Laser)社製エルビウムドープ石英ファイバーレーザー(波長780nm、繰り返し数1kHz、パルス幅215フェムト秒)を用い、熔融したLCPフィルムの表面に超短パルスレーザーを5倍対物レンズで集光照射(集光面積:直径約50μmの円面積)した。照射はレーザーアブレーションが起こらない範囲に平均出力を調節して行った。

30

【0059】

得られた改質LCPに対しゲル透過クロマトグラフ法(GPC)による分子量分布の測定を行おうとしたところ、前処理用溶媒(ペンタフロロフェノール)に溶けない物質に変化していた。

【0060】

固体NMR測定

改質LCPおよび改質処理していないLCPをフィルムに成形し、固体NMR測定を行った。測定条件を表2に示す。

40

【0061】

[表2]

装置	Br u k e r社製「A v a n c e 4 0 0」
温度	室温
基準物質	グリシン (外部基準176.5 ppm)
測定核	100.6248425 MHz
パルス幅	3.0 μ 秒
パルス繰り返し時間	ACQTM 0.0249994秒 PD=8秒
データ点	POINT 1892 SAMPO 1756
スペクトル幅	35211.270 Hz
パルスモード	水素核T1 ρ 緩和時間測定モード
コンタクトタイム	2.0 m秒
試料回転数	12 kHz

【0062】

図3は改質LCPフィルム(中央部)の¹³C CP/MASスペクトルである。図4は改質処理していないLCPフィルムの¹³C CP/MASスペクトルである。図3のスペクトル中には架橋構造を表わす可能性のあるピークcが認められた。

【0063】

緩和時間測定

次に、架橋の有無を評価するため、改質LCPフィルム及び改質処理していないLCPフィルムについて、分子運動を反映すると考えられる水素核T₁ ρ 緩和時間測定を行なった。この結果を表3に示す。

【0064】

[表3]

	130 ppm	125 ppm
改質LCPフィルム(中央部)	15.6 m秒	17.5 m秒
改質処理していないLCPフィルム	14.2 m秒	12.9 m秒

【0065】

改質LCPフィルムと改質処理していないLCPフィルムとでは、改質LCPフィルムの方が大きな水素核T₁ ρ 緩和時間を有していることから、改質LCPフィルムの分子運動性が低下しており、架橋構造の存在が示唆された。

【0066】

図5は、改質LCPフィルム(中央部)の水素核T₁ ρ プロットである。図6は、改質処理していないLCPフィルムの水素核T₁ ρ プロットである。

【0067】

改質LCPのスペクトル分布上のピークNo.7とNo.8の緩和時間の平均値16.61 m秒を、改質処理していないLCPのピークNo.3とNo.4の緩和時間の平均値13.55 m秒で割った値で、重合度の向上割合を近似したところ、重合度は約23%向上していた。

【0068】

コンタクトタイム依存性測定

更に、改質LCPフィルム及び改質処理していないLCPフィルムについて、コンタクトタイム依存性の測定を行なった。測定条件を表4に示す。

【0069】

[表4]

装置	Br u k e r社製「A v a n c e 4 0 0」
温度	室温
基準物質	グリシン (外部基準176.5ppm)
測定核	100.6248425MHz
パルス幅	3.0μ秒
パルス繰り返し時間	ACQTM 0.0249994秒 PD=8秒
データ点	POINT 1892 SAMPO 1756
スペクトル幅	35211.270Hz
パルスモード	cp測定モード
コンタクトタイム	3.0m秒 (1μ秒、5μ秒、10μ秒、14μ秒、 16μ秒、20μ秒、40μ秒、60μ秒、80μ秒、 100μ秒、500μ秒、1m秒、1.5m秒、2m秒、 3m秒、4m秒、5m秒)
試料回転数	12kHz

【0070】

図7は、改質LC Pフィルム(中央部)のコンタクトタイム依存性プロット(130ppm)である。図8は、改質処理していないLC Pフィルムのコンタクトタイム依存性プロット(130ppm)である。これらのプロットによれば、コンタクトタイムの時定数は改質LC Pフィルムで22.8m秒、改質処理していないLC Pフィルムで75m秒であり、改質LC Pフィルムの時定数は改質処理していないLC Pフィルムのものよりも小さい。このことは、改質LC Pフィルム中に架橋構造があることを示している。

20

【0071】

以上の分析結果から、改質LC Pは架橋構造を有し、その結果重合度が上がっており、改質処理していないLC Pと比較して、引張り強度、弾性率、衝撃強度、硬さなどが向上していると考えられる。

【0072】

実施例4

溶着防止のためにアルミ箔を敷いたガラス基板の上に、実施例2で得られたLC Pフィルム(幅約10mm×長さ約40mm、板厚約50μm)を5枚重ねて乗せ、ホットステージ上で約380℃に加熱し熔融状態にした。

30

【0073】

コヒーレント(Coherent)社製Ti:サファイアレーザー(波長780nm、平均出力50mW~500mW、繰り返し数200kHz、パルス幅150フェムト秒)を用い、熔融したLC Pフィルムの表面に超短パルスレーザー光をシリンドリカルレンズを用いてライン状に変換して、集光照射(集光面積:幅約1mm×長さ約5mmのライン面積)した。

【0074】

照射は、集光部の長さ方向とLC Pフィルムの長さ方向がほぼ垂直になるように、光源に対してLC Pフィルムを位置させ、ついで、LC Pフィルムの表面全体が集光部によって1回走査されるように、光源に対してLC Pフィルムを移動させて行った。超短パルスレーザーの平均出力は、試料ごとに、50mW、100mW、300mW、及び500mWと変化させた。

40

【0075】

照射後の各フィルムについて引張り試験を行い、初期ヤング率及び破断強度を測定した。試験条件を表5に示す。また、測定結果を表6に示す。

【0076】

[表5]

引張り試験機	Orientec Corporation 社製「RTM-500」
治具間距離	約15mm
引張り速度	5mm/分

【0077】

[表6]

平均出力(mW)	0	50	100	300	500
初期ヤング率(MPa)	840.8	1225.6	1948.5	1461.1	1947.2
破断強度(MPa)	28.5	36.1	57.8	30.7	48.3

【0078】

図9は照射強度（平均出力）に対して初期ヤング率をプロットしたグラフである。図10は照射強度に対して破断強度をプロットしたグラフである。これらのグラフから、照射強度が増加すると、初期ヤング率および破断強度が高くなる傾向が認められた。

【0079】

この結果より、液晶ポリマーの繊維化における紡糸加工において、紡糸のノズル出口以前の熔融状態、またはノズル出口以降の熔融又は半熔融状態のファイバーに、照射条件を最適化した超短パルスレーザーを照射することで、非熱的光化学反応を利用することにより重合度を高め、物理的強度を向上させようと考えられる。この方法においては、従来法のように紡糸後に熱処理で固相重合をさせて重合度を高めるためのプロセス、すなわち真空下における高温処理プロセスが不必要になる利点がある。

20

【0080】

この改質された液晶ポリマー繊維には引張破断強度及び初期ヤング率が高くなると同時に、曲げ強度及び圧縮弾性率も高くなる可能性がある。この特性の向上した繊維の応用として例えば、乗用車用、軽トラック用、特に大型トラック・バス用のラジアルタイヤのカーカス材に使用されるスチールコードの代わりに用いることにより、更なるタイヤの軽量化及びそれに伴う性能の向上、耐久性（屈曲疲労性）の向上、などが可能になる。

【0081】

また液晶ポリマーのフィルム化における成膜加工においても、ダイ出口以前の熔融状態、またはダイ出口以降の熔融又は半熔融状態のフィルムに最適照射することにより、物理的強度及び縦横方向（流れ方向：MDとこれと直交する方向：TD）の強度の均一性を向上させようと考えられる。更にこの改質方法には、従来の液晶ポリマーに高周波、テラヘルツ（ 10^{12} Hz）領域の電磁波を透過しにくい特性を持たせる可能性があることから、高周波・誘電特性（低誘電損失）により優れた耐熱フィルムを創製できようと考えられる。

30

【0082】

また、当該超短パルスレーザーによる光化学反応を利用する以外にも、その他の種類のレーザー、又は光源による照射を最適設計することにより、同等の改質効果を上げることができれば、改質における光変換効率をさらに向上させようと考えられる。

40

【0083】

実施例5

実施例2で得られたLCPフィルム（幅約10mm×長さ約40mm、板厚約50 μ m）の表面に対し、コヒーレント（Coherent）社製Ti：サファイアレーザー（波長780nm、繰り返し数200kHz、パルス幅150フェムト秒、平均出力500mW）を用い、シリンドリカルレンズを用いて超短パルスレーザー光をライン状に変換して集光照射（集光面積：幅約1mm×長さ約5mmのライン面積）した。

【0084】

照射は、集光部の長さ方向とLCPフィルムの長さ方向がほぼ垂直になるように、光源に対してLCPフィルムを位置させ、ついで、LCPフィルムの表面全体が集光部によっ

50

て1回走査されるように、光源に対してLCPフィルムを移動させて行った。

【0085】

テラヘルツ測定機（先端赤外社製「pulseIRS-2004」）を用いて、照射後のフィルムについてテラヘルツ（THz）分光スペクトル測定を行った。

【0086】

図11は未照射のフィルムについてテラヘルツ分光スペクトル測定を行った結果を示すスペクトルである。図12は照射後のフィルムについてテラヘルツ分光スペクトル測定を行った結果を示すスペクトルである。図13は照射後のフィルムについてのスペクトルから未照射のフィルムについてのスペクトルを差し引いた差分を示すスペクトルである。

【0087】

図13に示されたスペクトルより、照射後のフィルムは、テラヘルツ電磁波の透過率が、未照射のフィルムよりも低くなっていることが認められた。電磁波の透過率が減少した原因のひとつは、ポリマーの分子間で架橋構造が形成されたことと考えられる。かかるポリマーはテラヘルツ電磁波シールド材やフォトニクス材料への応用が有望である。

【0088】

また、本発明の改質方法には、従来の液晶ポリマーフィルムに高周波、テラヘルツ（ 10^{12} Hz）領域の電磁波を透過しにくい特性を持たせる可能性があることから、更に高周波・誘電特性（低誘電損失）に優れた耐熱フィルムを提供できることが考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】表面にフェムト秒レーザーが照射されたLCP板の外観を示す写真である。

【図2】LCPの改質処理部と改質未処理部についてGPC測定の結果を示すスペクトルである。

【図3】改質LCPフィルム（中央部）の ^{13}C CP/MASスペクトルである。

【図4】改質処理していないLCPフィルムの ^{13}C CP/MASスペクトルである。

【図5】改質LCPフィルム（中央部）の水素核 $T_1\rho$ プロットである。

【図6】改質処理していないLCPフィルムの水素核 $T_1\rho$ プロットである。

【図7】改質LCPフィルム（中央部）のコンタクトタイム依存性プロット（130 ppm）である。

【図8】改質処理していないLCPフィルムのコンタクトタイム依存性プロット（130 ppm）である。

【図9】LCPフィルムの引張り試験において、照射強度に対して初期ヤング率をプロットしたグラフである。

【図10】LCPフィルムの引張り試験において、照射強度に対して破断強度をプロットしたグラフである。

【図11】未照射のLCPフィルムについてテラヘルツ分光スペクトル測定を行った結果を示すスペクトルである。

【図12】照射後のLCPフィルムについてテラヘルツ分光スペクトル測定を行った結果を示すスペクトルである。

【図13】照射後のLCPフィルムについてのスペクトルから未照射のフィルムについてのスペクトルを差し引いた差分を示すスペクトルである。

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/051612
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J7/00(2006.01)i, C08J3/28(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) C08J7/00-02, 12-18, C08J3/00-28, B29C71/04, D01D1/00-13/02, D01F1/00-6/96		
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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007		
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	JP 2002-249607 A (Nitto Denko Corp.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims; Par. Nos. [0033] to [0039] & EP 1234655 A1 & US 2002/117624 A1 & KR 2002069494 A	1-4, 7, 8
X	JP 2003-136273 A (Nitto Denko Corp.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims; Par. Nos. [0014] to [0016], [0051], [0053] (Family: none)	1-4, 7, 8
X	JP 2004-8881 A (Nitto Denko Corp.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims; Par. Nos. [0028], [0029], [0063], [0064] (Family: none)	1-4, 7, 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 23 February, 2007 (23.02.07)		Date of mailing of the international search report 06 March, 2007 (06.03.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051612

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-85554 A (Polyplastics Co., Ltd.), 31 March, 2005 (31.03.05), Claims; Par. Nos. [0009], [0010], [0024]; examples (Family: none)	1-4,7,8
Y	JP 2001-200370 A (Omron Corp.), 24 July, 2001 (24.07.01), Claims; Par. No. [0023] (Family: none)	1-4,7,8
Y	JP 2001-192847 A (Omron Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims (Family: none)	1-4,7,8
Y	WO 2005/026238 A1 (Nikon Corp.), 24 March, 2005 (24.03.05), Claims & EP 1666520 A1 & US 2006/171656 A1 & JP 2005-513970 A	1-4,7,8
A	JP 9-136968 A (Bayer AG.), 27 May, 1997 (27.05.97), Full text & EP 770924 A1 & DE 19540074 A1	1-8
A	JP 2000-80180 A (Clariant GmbH), 21 March, 2000 (21.03.00), Full text & DE 19836885 A1 & EP 980907 A1 & KR 2000017266 A & US 6207240 B1	1-8
A	JP 2004-324017 A (Tokyo Institute of Technology), 18 November, 2004 (18.11.04), Full text (Family: none)	5-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/051612													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J7/00(2006.01)i, C08J3/28(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. C08J7/00-02, 12-18, C08J3/00-28, B29C71/04, D01D1/00-13/02, D01F1/00-6/96															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2007年														
日本国実用新案登録公報	1996-2007年														
日本国登録実用新案公報	1994-2007年														
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)															
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 請求の範囲の番号													
X	JP 2002-249607 A (日東電工株式会社) 2002.09.06, 特許請求の範囲, 【0033】 - 【0039】等 & EP 1234655 A1 & US 2002/117624 A1 & KR 2002069494 A	1-4, 7, 8													
X	JP 2003-136273 A (日東電工株式会社) 2003.05.14, 特許請求の範囲, 【0014】 - 【0016】, 【0051】, 【0053】等 (ファミリーなし)	1-4, 7, 8													
X	JP 2004-8881 A (日東電工株式会社) 2004.01.15, 特許請求の範囲, 【0028】, 【0029】, 【0063】, 【0064】等 (ファミリーなし)	1-4, 7, 8													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「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	「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														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 23.02.2007		国際調査報告の発送日 06.03.2007													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 芦原 ゆりか 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J 9161												

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2007/051612

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-85554 A (ポリプラスチックス株式会社) 2005.03.31, 特許請求の範囲, 【0009】, 【0010】, 【0024】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 7, 8
Y	JP 2001-200370 A (オムロン株式会社) 2001.07.24, 特許請求の範囲, 【0023】等 (ファミリーなし)	1-4, 7, 8
Y	JP 2001-192847 A (オムロン株式会社) 2001.07.17, 特許請求の範囲等 (ファミリーなし)	1-4, 7, 8
Y	WO 2005/026238 A1 (株式会社ニコン) 2005.03.24, 特許請求の範囲等 & EP 1666520 A1 & US 2006/171656 A1 & JP 2005-513970 A	1-4, 7, 8
A	JP 9-136968 A (ハ [°] イェル [°] アチエンゲ [°] ゼ [°] ルシャフト) 1997.05.27, 全文 & EP 770924 A1 & DE 19540074 A1	1-8
A	JP 2000-80180 A (クラリアント [°] ゲー [°] ム [°] ハ [°] ー [°]) 2000.03.21, 全文 & DE 19836885 A1 & EP 980907 A1 & KR 2000017266 A & US 6207240 B1	1-8
A	JP 2004-324017 A (国立大学法人東京工業大学) 2004.11.18, 全文 (ファミリーなし)	5-8

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),
EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,
BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,
CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,L
A,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE
,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 平尾 一之

京都府相楽郡木津町木津川台 3 - 5 - 8

(72)発明者 兼平 真悟

大阪府東大阪市新庄 4 - 1 4 - 5

(72)発明者 北山 雅也

兵庫県宝塚市山本東 3 - 1 1 - 1 4

Fターム(参考) 4F070 AA48 AB15 BA10 BB08 HA07 HB14 HB15

4F073 AA32 BA23 BB01 CA41 CA53

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。