

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成23年9月15日(2011.9.15)

【公開番号】特開2009-41009(P2009-41009A)

【公開日】平成21年2月26日(2009.2.26)

【年通号数】公開・登録公報2009-008

【出願番号】特願2008-186846(P2008-186846)

【国際特許分類】

C 08 G 63/60 (2006.01)

C 08 G 63/91 (2006.01)

C 08 L 67/00 (2006.01)

【F I】

C 08 G 63/60

C 08 G 63/91

C 08 L 67/00

【手続補正書】

【提出日】平成23年7月14日(2011.7.14)

【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

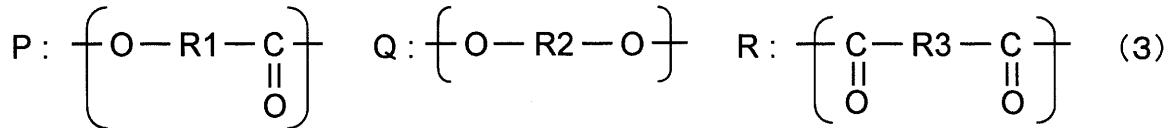
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

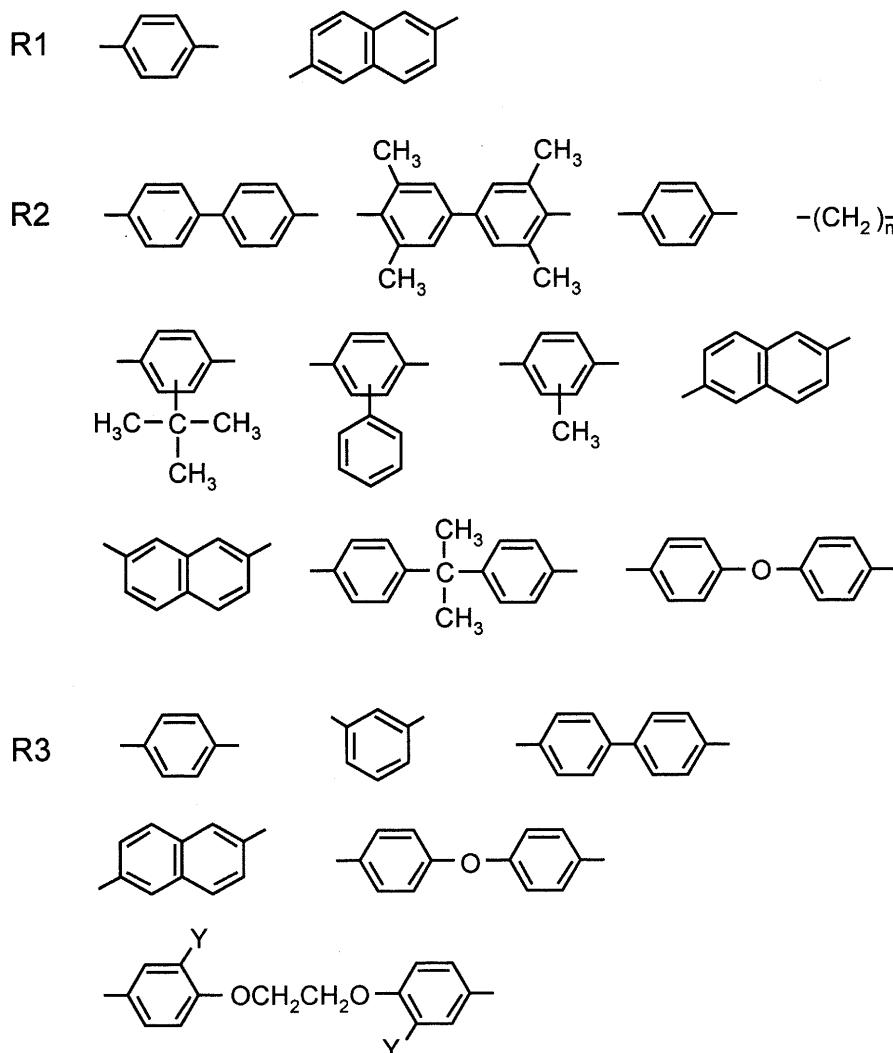
芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、芳香族ジカルボニル単位(R)および3官能の芳香族有機残基(B)を含み、芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、および、芳香族ジカルボニル単位(R)が、それぞれ下式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位であり、かつ、上記P、Q、R、およびBの含有量の合計に対してBの含有量が7.5~50モル%の範囲にあり、構造単位P、QおよびRの平均モル含有量をそれぞれp、qおよびrとしたときに、p/qが5/95以上、かつ、p/rが5/95以上であり、末端のカルボン酸基量が1×10⁻⁴当量/g以下であることを特徴とする溶融液晶性を示す樹状ポリエステル。

【化3】



(ここで、R₁、R₂およびR₃は、それぞれ下式で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位である。)

【化4】



(ただし、式中Yは、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種である。式中nは2~8の整数である。)

【請求項2】

芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、芳香族ジカルボニル単位(R)および3官能の芳香族有機残基(B)を含み、芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、および、芳香族ジカルボニル単位(R)が、それぞれ上式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位であり、かつ、上記P、Q、R、およびBの含有量の合計に対してBの含有量が7.5~50モル%の範囲にあり、構造単位P、QおよびRの平均モル含有量をそれぞれp、qおよびrとしたときに、p/qが5/95以上、かつ、p/rが5/95以上であり、さらにカルボン酸反応性单官能化合物残基を含有することを特徴とする請求項1に記載の樹状ポリエステル。

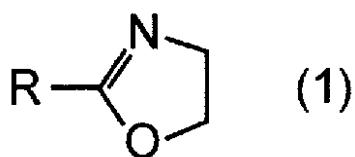
【請求項3】

前記カルボン酸反応性单官能化合物が、オルトエステル、エポキシド、オキサゾリン、イソシアネートから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項2に記載の樹状ポリエステル。

【請求項4】

前記オキサゾリン化合物が、下式(1)で表される化合物である請求項3に記載の樹状ポリエステル。

【化1】

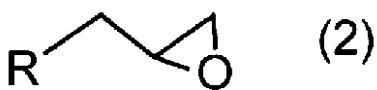


(ここで、Rは炭素数4以下のアルキル基およびフェニル基から選ばれるいずれかである。)

【請求項5】

前記エポキシド化合物が、下式(2)で表される化合物である請求項3に記載の樹状ポリエスチル。

【化2】

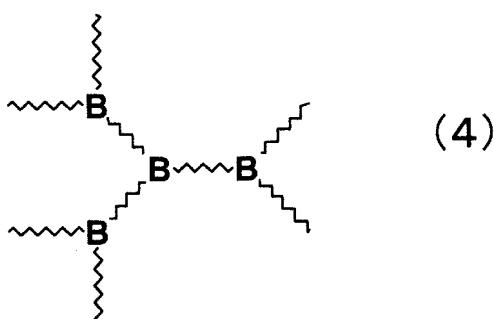


(ここで、Rは炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルキルカルボニル基、フェニル基およびベンゾイル基から選ばれるいずれかである。)

【請求項6】

式(4)で示される基本骨格を有する請求項1～5のいずれかに記載の樹状ポリエスチル。

【化5】



(ここで、Bは3官能化合物の残基であり、B-B間は上式(3)で表される構造単位を介して、もしくはエスチル結合および/またはアミド結合により直接、結合している。)

【請求項7】

樹状ポリエスチルの数平均分子量が1000～5000である請求項1～6のいずれかに記載の樹状ポリエスチル。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の樹状ポリエスチルを熱可塑性樹脂に配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

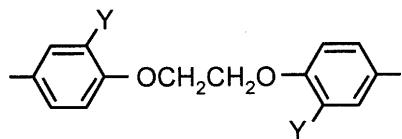
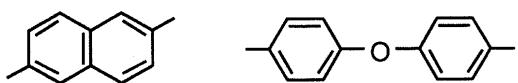
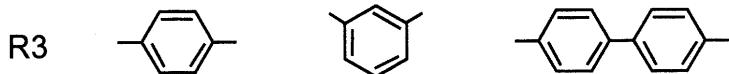
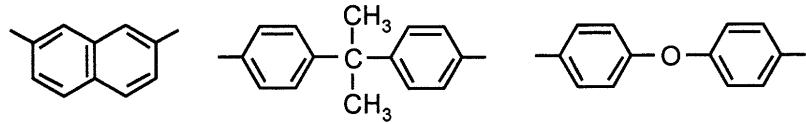
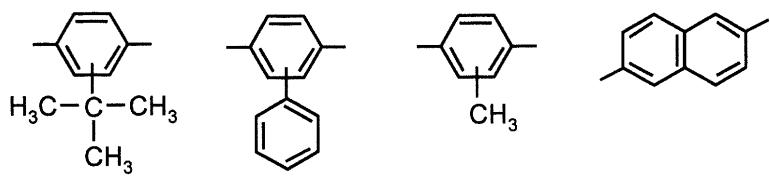
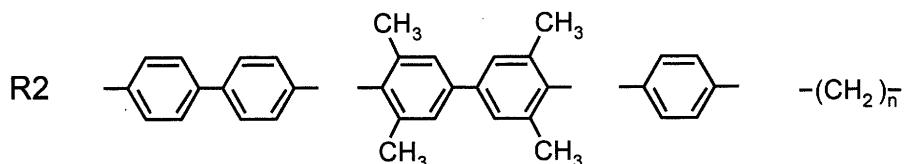
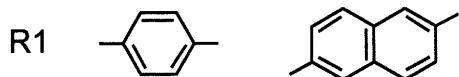
【請求項9】

熱可塑性樹脂100重量部に対して樹状ポリエスチル0.01～99重量部を含む請求項8に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】

下式 R 1 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、下式 R 2 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、下式 R 3 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、および 3 官能以上の多官能単量体から得られる樹状ポリエステルと、カルボン酸反応性単官能化合物、および熱可塑性樹脂とを二軸押出機で混練する請求項 8 または 9 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【化 6】



(ただし、式中 Y は、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも 1 種である。式中 n は 2 ~ 8 の整数である。)

【請求項 1 1】

請求項 8 または 9 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 1 2】

上式 R 1 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、上式 R 2 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、上式 R 3 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、および 3 官能以上の多官能単量体を反応させた後、末端にカルボン酸反応性単官能化合物を反応させる樹状ポリエステルの製造方法であって、該多官能化合物の添加量(モル)が、R 1、R 2、および R 3 で表される構造単位を含む単量体および多官能単量体の合計に対して 7.5 モル% 以上である樹状ポリエステルの製造方法。

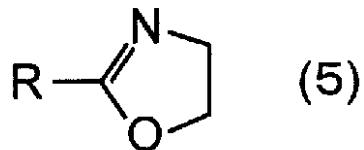
【請求項 1 3】

前記カルボン酸反応性単官能化合物が、オルトエステル、エポキシド、オキサゾリン、およびイソシアネートから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項12に記載の樹状ポリエステルの製造方法。

【請求項14】

前記オキサゾリン化合物が、下式(5)で表される化合物である請求項13に記載の樹状ポリエステルの製造方法。

【化7】



(ここで、Rは炭素数4以下のアルキル基およびフェニル基から選ばれるいずれかである。)

【請求項15】

前記エポキシド化合物が、下式(6)で表される化合物である請求項13に記載の樹状ポリエステルの製造方法。

【化8】



(ここで、Rは炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルキルカルボニル基、フェニル基およびベンゾイル基から選ばれるいずれかである。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

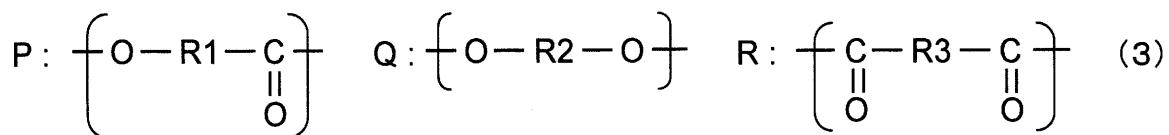
【補正の内容】

【0019】

すなわち、本発明は、

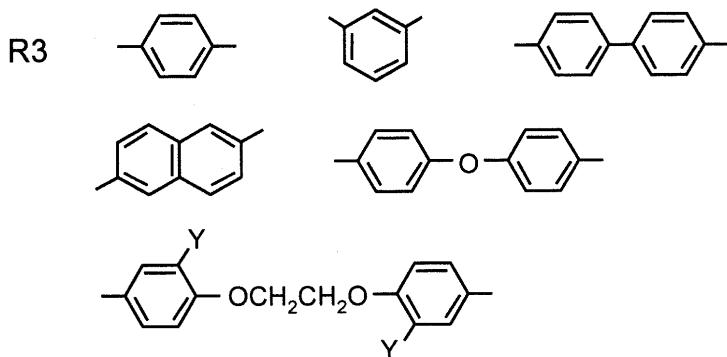
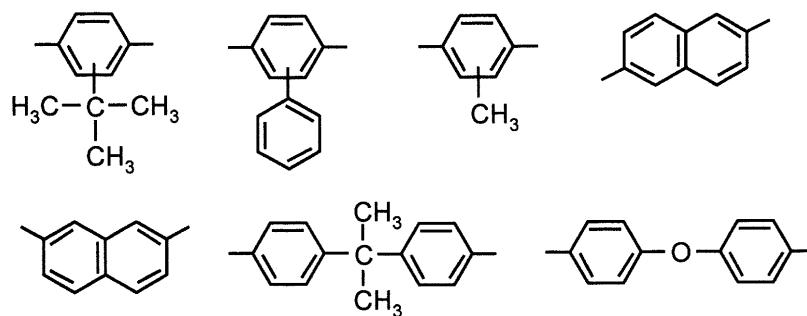
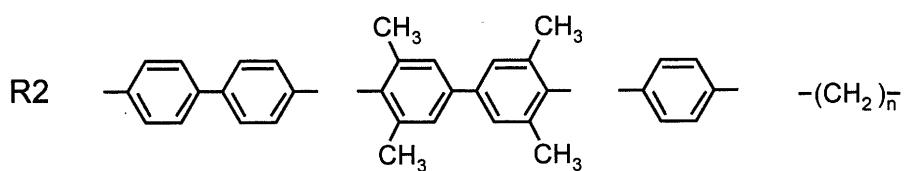
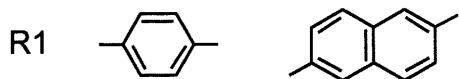
(1) 芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、芳香族ジカルボニル単位(R)および3官能の芳香族有機残基(B)を含み、芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、および、芳香族ジカルボニル単位(R)が、それぞれ下式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位であり、かつ、上記P、Q、R、およびBの含有量の合計に対してBの含有量が7.5~50モル%の範囲にあり、構造単位P、QおよびRの平均モル含有量をそれぞれp、qおよびrとしたときに、p/qが5/95以上、かつ、p/rが5/95以上であり、末端のカルボン酸基量が 1×10^{-4} 当量/g以下であることを特徴とする溶融液晶性を示す樹状ポリエステル、

【化3】



(ここで、R1、R2およびR3は、それぞれ下式で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位である)

【化4】



(ただし、式中Yは、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種である。式中nは2~8の整数である)

(2) 芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、芳香族ジカルボニル単位(R)および3官能の芳香族有機残基(B)を含み、芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、および、芳香族ジカルボニル単位(R)が、それぞれ上式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位であり、かつ、上記P、Q、R、およびBの含有量の合計に対してBの含有量が7.5~50モル%の範囲にあり、構造単位P、QおよびRの平均モル含有量をそれぞれp、qおよびrとしたときに、p/qが5/95以上、かつ、p/rが5/95以上であり、さらにカルボン酸反応性单官能化合物残基を含有することを特徴とする(1)に記載の樹状ポリエステル、

(3) 前記カルボン酸反応性単官能化合物が、オルトエステル、エポキシド、オキサゾリン、イソシアネートから選ばれる少なくとも1種の化合物である(2)に記載の樹状ポリエステル、

(4) 前記オキサゾリン化合物が、下式(1)で表される化合物である(3)に記載の樹状ポリエステル、

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

(ここで、Rは炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルキルカルボニル基、フェニル基およびベンゾイル基から選ばれるいづれかである)

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

(6)式(4)で示される基本骨格を有する(1)～(5)のいづれかに記載の樹状ポリエステル、

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

(ここで、Bは3官能化合物の残基であり、B-B間は上式(3)で表される構造単位を介して、もしくはエステル結合および/またはアミド結合により直接、結合している)

(7)樹状ポリエステルの数平均分子量が1000～5000である(1)～(6)のいづれかに記載の樹状ポリエステル、

(8) (1)～(7)のいづれかに記載の樹状ポリエステルを熱可塑性樹脂に配合してなる熱可塑性樹脂組成物、

(9)熱可塑性樹脂100重量部に対して樹状ポリエステル0.01～99重量部を含む

(8)に記載の熱可塑性樹脂組成物、

(10) 下式 R 1 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、下式 R 2 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、下式 R 3 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、および 3 官能以上の多官能単量体から得られる含む樹状ポリエステルと、カルボン酸反応性単官能化合物、および熱可塑性樹脂とを二軸押出機で混練する (8) または (9) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法、

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

(ただし、式中 Y は、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも 1 種である。式中 n は 2 ~ 8 の整数である)

(11) (8) または (9) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品、
(12) 上式 R 1 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、上式 R 2 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体、および 3 官能以上の多官能単量体を反応させた後、末端にカルボン酸反応性単官能化合物を反応させる樹状ポリエステルの製造方法であって、該多官能化合物の添加量 (モル) が、R 1、R 2、および R 3 で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含む単量体および多官能単量体の合計に対して 7 . 5 モル% 以上である樹状ポリエステルの製造方法、

(13) 前記カルボン酸反応性単官能化合物が、オルトエステル、エポキシド、オキサゾリン、およびイソシアネートから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である (12) に記載の樹状ポリエステルの製造方法、

(14) 前記オキサゾリン化合物が、下式 (5) で表される化合物である (13) に記載の樹状ポリエステルの製造方法、

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

(ここで、R は炭素数 4 以下のアルキル基およびフェニル基から選ばれるいずれかである。)

(15) 前記エポキシド化合物が、下式 (6) で表される化合物である (13) に記載の樹状ポリエステルの製造方法、

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

本発明の樹状ポリエステルは、芳香族オキシカルボニル単位 (P)、芳香族および / または脂肪族ジオキシ単位 (Q)、および、芳香族ジカルボニル単位 (R) から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位と 3 官能の有機残基 (B) とを含み、かつ、上記 P、Q、R および B の含有量の合計に対して B の含有量が 7 . 5 ~ 50 モル% の範囲にあり、末端のカルボン酸基量が 1×10^{-4} 当量 / g 以下である樹状ポリエステルである。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

ここで、芳香族オキシカルボニル単位（P）、芳香族および／または脂肪族ジオキシ単位（Q）、および、芳香族ジカルボニル単位（R）は、それぞれ下式（7）で表される構造単位であることが好ましい。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

分子末端に存在するカルボン酸基量の定量は、中和滴定法によって行うことができる。例えば、樹状ポリエステル0.5gをo-クロロフェノールまたはo-クレゾール10mLに90℃に加熱しながら溶解させ、冷却した後、クロロホルム4mLを加える。プロモフェノールブルー-エタノール溶液（0.2重量%）を数滴加えた後、滴定試薬（0.04M水酸化カリウム-メタノール溶液）をビュレットを用いて滴下し、中和点に達するまでに滴下した滴定試薬量から樹状ポリエステルの末端カルボン酸基量を計算できる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

また、樹状ポリエステルの芳香族ヒドロキシカルボニル単位（P）、芳香族および／または脂肪族ジオキシ単位（Q）、芳香族ジカルボニル単位（R）は、樹状ポリエステルの分岐間の枝構造部分を構成する単位である。p、qおよびrはそれぞれ構造単位P、QおよびRの平均含有量（モル比）であり、このp、qおよびrの値は、例えば、樹状ポリエステルをペンタフルオロフェノール50重量%：重クロロホルム50重量%の混合溶媒に溶解し、40℃でプロトン核の核磁気共鳴スペクトル分析を行い、それぞれの構造単位に由来するピーク強度比から求めることができる。各構造単位のピーク面積強度比から、平均含有率を算出し、小数点3桁は四捨五入する。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

分子量を上げるためにには、トリメシン酸のカルボン酸基量に相当する分だけ、ハイドロキノンや4',4'-ジヒドロキシビフェニルなどのジヒドロキシモノマーを、ジカルボン酸モノマーに対して過剰に加え、全单量体におけるカルボン酸と水酸基当量を合わせることが好ましい。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0155】

また、得られた樹状ポリエステル（A-1）の分子末端カルボン酸基量は、3.0 × 10⁻⁵ 当量 / g であった。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0156

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0156】

分子末端カルボン酸基量測定は、中和滴定法によって行った。樹状ポリエステル（A-1）0.5 g を o - クロロフェノール 10 mL に 90 ℃ で加熱しながら溶解させ、冷却した後、クロロホルム 4 mL を加えた。プロモフェノールブルー - エタノール溶液（0.2 重量%）を数滴加えた後、滴定試薬（0.04 M 水酸化カリウム - メタノール溶液）をビュレットを用いて滴下し、中和点に達するまでに滴下した滴定試薬量から樹状ポリエステル（A-1）の末端カルボン酸基量を計算した。