



(21) 申请号 202180022046.1	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2021.03.04	C08L 67/00 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08L 101/00 (2006.01)
申请公布号 CN 115298262 A	C08J 5/00 (2006.01)
(43) 申请公布日 2022.11.04	C08K 3/013 (2018.01)
(30) 优先权数据	C08K 3/26 (2006.01)
2020-054256 2020.03.25 JP	C08K 3/36 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	C08K 3/22 (2006.01)
2022.09.16	C08K 3/34 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据	C08K 3/24 (2006.01)
PCT/JP2021/008355 2021.03.04	C08K 3/38 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据	C08K 3/28 (2006.01)
W02021/192883 JA 2021.09.30	C08G 63/16 (2006.01)
(73) 专利权人 DIC株式会社	(56) 对比文件
地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番	JP 2014141550 A, 2014.08.07
58号	US 4797440 A, 1989.01.10
(72) 发明人 山本淳子 吉村洋志 田尻裕辅	JP 2019189726 A, 2019.10.31
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任	JP S6161623 A, 1986.03.29
公司 11021	JP 2008019368 A, 2008.01.31
专利代理师 薛海蛟	审查员 强虹

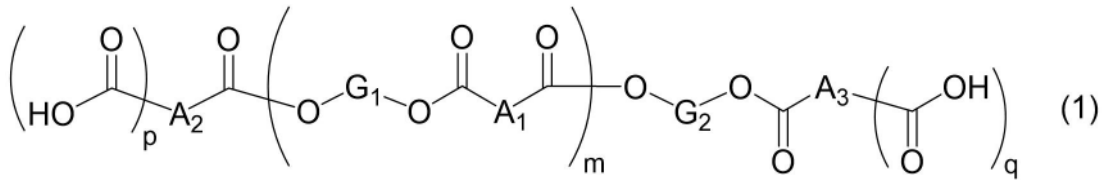
(54) 发明名称

无机填料分散稳定化剂、含无机填料的树脂组合物、成形品和添加剂

(57) 摘要

提供一种能够降低包含无机填料的组合物的粘度、提高包含无机填料的组合物的储存稳定性的无机填料分散稳定化剂。所述无机填料分散稳定化剂为在两末端具有羧基的聚酯。

1. 一种无机填料分散稳定化剂,其为下述通式(1)所示的聚酯,



所述通式(1)中,

A_1 为碳原子数2~12的脂肪族二元酸残基,

A_2 和 A_3 各自独立地为碳原子数2~12的脂肪族多元酸残基或碳原子数6~15的芳香族多元酸残基,

G_1 和 G_2 各自独立地为碳原子数2~9的脂肪族二醇残基,

m 表示重复数,为1~20的范围的整数,

p 是从 A_2 的脂肪族多元酸或芳香族多元酸的酸官能团的数量中减去1个而得的整数,

q 是从 A_3 的脂肪族多元酸或芳香族多元酸的酸官能团的数量中减去1个而得的整数,

在每个用括号括起来的重复单元中, A_1 和 G_1 分别任选相同或不同。

2. 根据权利要求1所述的无机填料分散稳定化剂,其酸值为20mgKOH/g~400mgKOH/g的范围。

3. 根据权利要求1或2所述的无机填料分散稳定化剂,其数均分子量为300~5000的范围。

4. 一种含无机填料的树脂组合物,其含有树脂、无机填料和权利要求1~3中任一项所述的无机填料分散稳定化剂。

5. 根据权利要求4所述的含无机填料的树脂组合物,其中,所述无机填料为选自碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、滑石、钛酸钡、氮化硼和氮化铝中的1种以上。

6. 根据权利要求4或5所述的含无机填料的树脂组合物,其还含有减粘剂。

7. 根据权利要求6所述的含无机填料的树脂组合物,其中,所述减粘剂为选自多元羧酸烷基铵盐、高级脂肪酸酰胺、聚酯酸不饱和聚氨基酰胺盐、仅在单末端具有羧基的聚酯中的1种以上。

8. 根据权利要求4或5所述的含无机填料的树脂组合物,其还含有增塑剂。

9. 根据权利要求4或5所述的含无机填料的树脂组合物,其中,所述树脂为选自聚烯烃、聚酯、聚硫醚、聚氯乙烯、改性聚硫醚、有机硅树脂、改性有机硅树脂、丙烯酸氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、聚氨酯和丙烯酸系树脂中的1种以上。

10. 根据权利要求9所述的含无机填料的树脂组合物,其中,所述聚酯为不饱和聚酯。

11. 一种成形品,其为权利要求4~10中任一项所述的含无机填料的树脂组合物的成形品。

12. 一种防水材料,其包含聚氨酯、碳酸钙、减粘剂和权利要求1~3中任一项所述的无机填料分散稳定化剂。

13. 一种添加剂,其含有增塑剂和权利要求1~3中任一项所述的无机填料分散稳定化剂。

14. 一种包含无机填料的组合物的储存稳定化方法,其中,在含有无机填料的组合物中添加权利要求1~3中任一项所述的无机填料分散稳定化剂。

无机填料分散稳定化剂、含无机填料的树脂组合物、成形品和添加剂

技术领域

[0001] 本发明涉及无机填料分散稳定化剂、含无机填料的树脂组合物、成形品和添加剂。

背景技术

[0002] 建材、汽车用构件、卫生吸收物品、石头纸等由包含无机填料的树脂组合物成形，通过无机填料赋予了耐冲击性、耐弯曲性、尺寸稳定性、透湿性等各种功能。

[0003] 为了提高上述成形品的功能性以及为了实现由增量带来的成本降低，要求进一步增加无机填料的填充量。然而，如果增加树脂组合物中的无机填料的填充量，则存在树脂组合物的流动性降低、成形性降低的问题。

[0004] 例如在氨基甲酸酯防水地板材料用途中，通常使用碳酸钙作为无机填料，但通过增加碳酸钙的填充量，存在粘度上升、成形性和处理性变差的问题。

[0005] 作为增加树脂组合物的无机填料含量的方法，采取了添加减粘剂的方法，提出了各种减粘剂(专利文献1和2)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2011-079935号公报

[0009] 专利文献2:日本专利昭54-34009号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 上述减粘剂通过被覆无机填料的表面，从而抑制无机填料间的相互作用，使组合物的粘度降低。另一方面，通过降低组合物的粘度，从而随着时间的经过，无机填料沉降，形成包含无机填料的凝聚体(硬饼)，存在储存稳定性显著受损的问题。

[0012] 另外，根据组合物中所含的粘结剂树脂的种类，上述减粘剂有时无法显示出减粘效果。

[0013] 本发明所要解决的课题在于提供一种能够降低含有无机填料的组合物的粘度、提高储存稳定性的无机填料分散稳定化剂。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究，结果发现，通过具有特定结构的聚酯，能够降低包含无机填料的树脂组合物的粘度，提高储存稳定性，从而完成了本发明。

[0016] 即，本发明涉及作为在两末端具有羧基的聚酯的无机填料分散稳定化剂。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明，可以提供能够降低含有无机填料的组合物的粘度、提高含有无机填料的组合物的储存稳定性的无机填料分散稳定化剂。

附图说明

[0019] 图1是表示实施例3中制造的分散稳定化剂C的MALDI-TOFMS(基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱)的测定结果的图。

具体实施方式

[0020] 以下,对本发明的一个实施方式进行说明。本发明并不限于以下的实施方式,可以在不损害本发明效果的范围内加以适当变更来实施。

[0021] [无机填料分散稳定化剂]

[0022] 本发明的无机填料分散稳定化剂是在两末端具有羧基的聚酯。以下,有时将本发明的无机填料分散稳定化剂称为“本发明的分散稳定化剂”,有时将作为本发明的无机填料分散稳定化剂的聚酯称为“本发明的聚酯”。

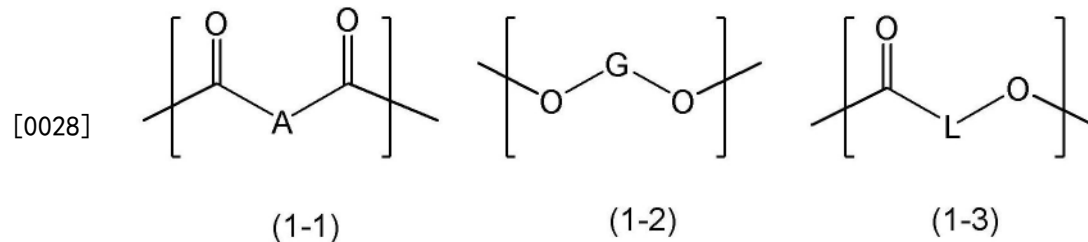
[0023] 在本发明中,“分散稳定化剂”是指通过添加到含有无机填料的组合物中而防止组合物中的无机填料凝聚而沉降的成分。

[0024] 在本发明的聚酯中,认为两末端的羧基中的一个羧基吸附于无机填料,另一个羧基吸附于另一无机填料,由此形成由聚酯和无机填料构成的三维网络。

[0025] 认为在保存组合物时那样的剪切力非常小的状态下,上述三维网络维持其形态,提高体系的粘度而抑制无机填料的沉降,另一方面,在使用组合物时那样的剪切力大的状态下,三维网络被剪切力暂时破坏而分散,能够使体系的粘度降低。该效果可以期待不受组合物中使用的各种粘结剂树脂的影响。

[0026] 本发明的聚酯优选为在两末端具有羧基的聚酯,且具有下述通式(1-1)所示的重复单元和下述通式(1-2)所示的重复单元、或者具有下述通式(1-1)所示的重复单元、下述通式(1-2)所示的重复单元和下述通式(1-3)所示的重复单元。

[0027] 【化学式1】



[0029] (上述式(1-1)、(1-2)和(1-3)中,

[0030] A为碳原子数2~12的脂肪族二元酸残基,

[0031] G为碳原子数2~9的脂肪族二醇残基,

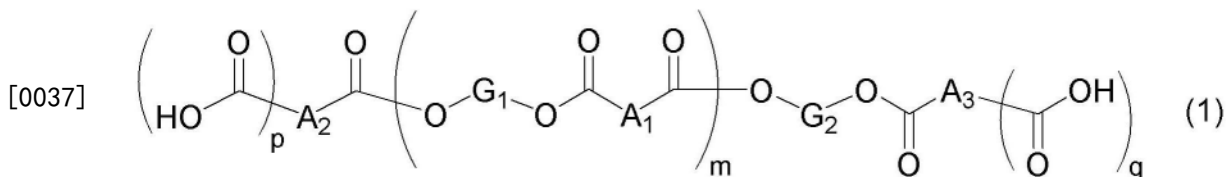
[0032] L为碳原子数2~18的羟基羧酸残基。)

[0033] 本发明的聚酯更优选为具有上述通式(1-1)所示的重复单元和上述通式(1-2)所示的重复单元、且在两末端具有羧基的聚酯。

[0034] 具有上述通式(1-1)所示的重复单元、上述通式(1-2)所示的重复单元和上述通式(1-3)所示的重复单元的聚酯的聚合形式没有特别限定,可以为这些重复单元的无规共聚物,也可以为这些重复单元的嵌段共聚物。

[0035] 本发明的聚酯进一步优选为下述通式(1)所示的聚酯。

[0036] 【化学式2】



[0038] (上述通式(1)中,

[0039] A_1 为碳原子数2~12的脂肪族二元酸残基。

[0040] A_2 和 A_3 各自独立地为碳原子数2~12的脂肪族多元酸残基或碳原子数6~15的芳香族多元酸残基。

[0041] G_1 和 G_2 各自独立地为碳原子数2~9的脂肪族二醇残基。

[0042] m 表示重复数,为1~20的范围的整数。

[0043] p 是从 A_2 的脂肪族多元酸或芳香族多元酸的酸官能团的数量中减去1个而得的整数。

[0044] q 是从 A_3 的脂肪族多元酸或芳香族多元酸的酸官能团的数量中减去1个而得的整数。

[0045] 在每个用括号括起来的重复单元中, A_1 和 G_1 分别可以相同,也可以不同。)

[0046] 在本发明中,“二元酸残基”是指从二元酸中除去了酸官能团的有机基团。例如在二元酸残基为二羧酸残基的情况下,上述二羧酸残基表示除去了二羧酸所具有的羧基后剩余的有机基团。关于二羧酸残基的碳原子数,不包括羧基中的碳原子。

[0047] 在本发明中,“多元酸残基”是指从具有2个以上的酸官能团的多元酸中除去了酸官能团的有机基团。例如在多元酸残基为二羧酸残基、三羧酸残基或四羧酸残基的情况下,上述二羧酸残基、上述三羧酸残基或上述四羧酸残基表示除去了它们所具有的羧基后剩余的有机基团。关于二羧酸残基、三羧酸残基和四羧酸残基的碳原子数,不包括羧基中的碳原子。

[0048] 在本发明中,“二醇残基”和“醇残基”表示从二醇和醇中除去了羟基后剩余的有机基团。

[0049] 在本发明中“羟基羧酸残基”表示从羟基羧酸中分别除去了羟基和羧基后剩余的有机基团。关于羟基羧酸残基的碳原子数,不包括羧基中的碳原子。

[0050] A 和 A_1 的碳原子数2~12的脂肪族二元酸残基可以包含脂环结构。

[0051] A 和 A_1 的碳原子数2~12的脂肪族二元酸残基优选为碳原子数2~12的脂肪族二羧酸残基,作为该碳原子数2~12的脂肪族二羧酸残基,可举出琥珀酸残基、己二酸残基、庚二酸残基、辛二酸残基、壬二酸残基、癸二酸残基、环己烷二羧酸残基、十二烷二羧酸残基、六氢邻苯二甲酸残基等。

[0052] A 和 A_1 的碳原子数2~12的脂肪族二元酸残基优选为碳原子数4~10的脂肪族二羧酸残基,更优选为碳原子数5~10的脂肪族二羧酸残基,进一步优选为癸二酸残基或十二烷二羧酸残基。

[0053] A_2 和 A_3 的碳原子数2~12的脂肪族多元酸残基可以包含脂环结构。

[0054] A_2 和 A_3 的碳原子数2~12的脂肪族多元酸残基优选为碳原子数2~12的脂肪族二羧酸残基,作为该碳原子数2~12的脂肪族二羧酸残基,可举出琥珀酸残基、己二酸残基、庚二

酸残基、辛二酸残基、壬二酸残基、癸二酸残基、环己烷二羧酸残基、十二烷二羧酸残基、六氢邻苯二甲酸残基、马来酸残基等。

[0055] A_2 和 A_3 的碳原子数6~15的芳香族多元酸残基优选为碳原子数6~15的芳香族二羧酸残基、碳原子数6~15的芳香族三羧酸残基或碳原子数6~15的芳香族四羧酸残基,作为它们,可举出邻苯二甲酸残基、偏苯三酸残基、均苯四酸残基等。

[0056] 作为 G 、 G_1 和 G_2 的碳原子数2~9的脂肪族二醇残基,可举出乙二醇残基、1,2-丙二醇残基、1,3-丙二醇残基、1,2-丁二醇残基、1,3-丁二醇残基、2-甲基-1,3-丙二醇残基、1,4-丁二醇残基、1,5-戊二醇残基、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)残基、2,2-二乙基-1,3-丙二醇(3,3-二羟甲基戊烷)残基、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(3,3-二羟甲基庚烷)残基、3-甲基-1,5-戊二醇残基、1,6-己二醇残基、2,2,4-三甲基1,3-戊二醇残基、2-乙基-1,3-己二醇残基、2-甲基-1,8-辛二醇残基、1,9-壬二醇残基等。

[0057] G 、 G_1 和 G_2 的碳原子数2~9的脂肪族二醇残基可以包含脂环结构和/或醚键。

[0058] 作为上述包含脂环结构的碳原子数2~9的脂肪族二醇残基,例如可举出1,3-环戊二醇残基、1,2-环己二醇残基、1,3-环己二醇残基、1,4-环己二醇残基、1,2-环己烷二甲醇残基、1,4-环己烷二甲醇残基等。

[0059] 作为上述包含醚键的碳原子数2~9的脂肪族二醇残基,例如可举出二乙二醇残基、三乙二醇残基、四乙二醇残基、二丙二醇残基、三丙二醇残基等。

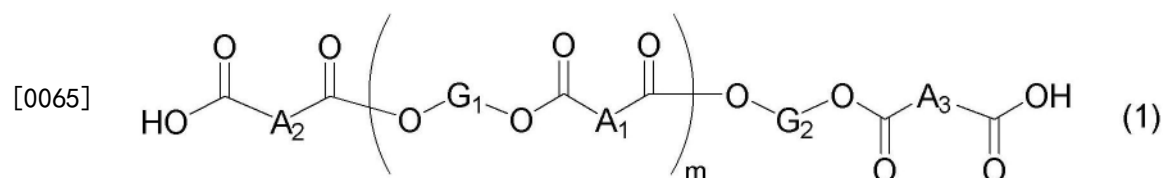
[0060] G 、 G_1 和 G_2 的碳原子数2~9的脂肪族二醇残基优选为碳原子数3~8的脂肪族二醇残基,更优选为2-甲基-1,3-丙二醇残基、3-甲基-1,5-戊二醇、1,3-丙二醇、丙二醇残基或二乙二醇残基。

[0061] 作为 L 的碳原子数2~18的羟基羧酸残基,可举出丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸等碳原子数3~19的脂肪族羧酸的脂肪链上取代有1个羟基的羟基羧酸的残基,作为具体例,可举出乳酸残基、9-羟基硬脂酸残基、12-羟基硬脂酸残基、6-羟基己酸残基等。

[0062] L 的碳原子数2~18的羟基羧酸残基优选为碳原子数4~18的脂肪族羟基羧酸残基,更优选为12-羟基硬脂酸残基。

[0063] p 是从 A_2 的脂肪族多元酸或芳香族多元酸的酸官能团的数量中减去1个而得的整数。同样地, q 是从 A_3 的脂肪族多元酸或芳香族多元酸的酸官能团的数量中减去1个而得的整数。因此,在 A_2 和 A_3 各自独立地为碳原子数2~12的脂肪族二羧酸残基或碳原子数6~15的芳香族二羧酸残基的情况下, A_2 和 A_3 所具有的酸官能团(羧基)的数量分别为2, p 和 q 分别为1,上述通式(1)如下所示。

[0064] 【化学式3】



[0066] 本发明的聚酯例如可以以上述通式(1)中的各残基和 m 的值中的至少1个彼此不同的2种以上的聚酯的混合物的形式使用。此时, m 的平均值优选为2~15的范围。

[0067] 需要说明的是, m 的平均值可以由聚酯的数均分子量确认。

[0068] 本发明的聚酯的数均分子量(Mn)例如为100~6000的范围,优选为300~5000的范围,更优选为500~5000的范围,进一步优选为800~4500的范围。

[0069] 上述数均分子量(Mn)是基于凝胶渗透色谱(GPC)测定并进行了聚苯乙烯换算而得到的值,通过实施例记载的方法进行测定。

[0070] 本发明的聚酯的酸值优选为20~400mgKOH/g的范围,更优选为30~150mgKOH/g的范围,进一步优选为40~150mgKOH/g的范围。

[0071] 上述聚酯的酸值通过实施例记载的方法来确认。

[0072] 本发明的聚酯的性状根据数均分子量、组成等而不同,通常在常温下为液体、固体、糊状等。

[0073] 本发明的聚酯是使用包含脂肪族二元酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、脂肪族二醇、以及任意的羟基羧酸的反应原料而得到的。在此,反应原料是指构成本发明的聚酯的原料,是指不包含不构成聚酯的溶剂、催化剂的意思。另外,“任意的羟基羧酸”是指可以使用羟基羧酸,也可以不使用羟基羧酸。

[0074] 本发明的聚酯的制造方法没有特别限定,可以通过公知的方法制造,可以通过后述的制造方法制造。

[0075] 本发明的聚酯的反应原料包含脂肪族二元酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、脂肪族二醇、以及任意的羟基羧酸即可,也可以包含其他原料。

[0076] 本发明的聚酯的反应原料相对于反应原料的总量优选90质量%以上为脂肪族二元酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、脂肪族二醇、以及任意的羟基羧酸,更优选仅包含脂肪族二元酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、脂肪族二醇、以及任意的羟基羧酸。

[0077] 本发明的聚酯的制造中使用的脂肪族二元酸为与A和A₁的碳原子数2~12的脂肪族二元酸残基对应的脂肪族二元酸,所使用的脂肪族二元酸可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0078] 本发明的聚酯的制造中使用的脂肪族多元酸为与A₂和A₃的碳原子数2~12的脂肪族多元酸残基对应的脂肪族多元酸,所使用的脂肪族多元酸可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0079] 本发明的聚酯的制造中使用的芳香族多元酸为与A₂和A₃的碳原子数6~15的芳香族多元酸残基对应的芳香族多元酸,所使用的芳香族多元酸可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0080] 本发明的聚酯的制造中使用的脂肪族二醇为与G、G₁和G₂的碳原子数2~9的脂肪族二醇残基对应的脂肪族二醇,所使用的脂肪族二醇可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0081] 本发明的聚酯的制造中使用的羟基羧酸为与L的碳原子数2~18的羟基羧酸残基对应的羟基羧酸,所使用的羟基羧酸可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0082] 所使用的反应原料还包含上述的酯化物、上述的酰氯、上述的酸酐等衍生物。例如羟基羧酸还包含ε-己内酯等具有内酯结构的化合物。

[0083] 本发明的聚酯可以通过使构成本发明的聚酯的各残基的脂肪族二元酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、脂肪族二醇、以及任意的羟基羧酸在反应原料中所含的羧基的当量多于羟基的当量的条件下进行反应而制造的。

[0084] 本发明的聚酯也可以是通过使构成本发明的聚酯的各残基的脂肪族二元酸、脂肪族二醇、以及任意的羟基羧酸在反应原料中所含的羟基的当量多于羧基的当量的条件下进行反应而得到在主链的末端具有羟基的聚酯后,使所得到的聚酯进一步与脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸反应而制造的。

[0085] 在本发明的聚酯的制造中,上述反应原料的反应可以根据需要在催化剂的存在下、例如在180~250°C的温度范围内以10~25小时的范围进行酯化反应。

[0086] 需要说明的是,酯化反应的温度、时间等条件没有特别限定,可以适当设定。

[0087] 作为上述酯化催化剂,例如可举出钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯等钛系催化剂;乙酸锌等锌系催化剂;二丁基氧化锡等锡系催化剂;对甲苯磺酸等有机磺酸系催化剂等。

[0088] 上述酯化催化剂的使用量适当设定即可,通常,相对于反应原料的总量100质量份,以0.001~0.1质量份的范围使用。

[0089] [含无机填料的树脂组合物]

[0090] 本发明的分散稳定化剂能够作为包含无机填料和树脂的树脂组合物(含无机填料的树脂组合物)的无机填料的分散稳定化剂发挥功能,能够使组合物的粘度降低,在长期保存组合物的情况下防止无机填料凝聚而沉降。其中,由于能够防止包含无机填料的凝聚体(硬饼)的形成,所以本发明的分散稳定化剂能够作为含无机填料的树脂组合物的储存稳定化剂而特别发挥功能。

[0091] 以下,对本发明的含无机填料的树脂组合物所包含的各成分进行说明。

[0092] (无机填料)

[0093] 作为本发明的含无机填料的树脂组合物所含有的无机填料,没有特别限定,例如可举出碳酸钙、滑石、二氧化硅、氧化铝、粘土、氧化锑、氢氧化铝、氢氧化镁、水滑石、硅酸钙、氧化镁、钛酸钾、钛酸钡、氧化钛、氧化钙、氧化镁、二氧化锰、氮化硼、氮化铝等。

[0094] 上述无机填料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0095] 上述无机填料优选为选自碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、钛酸钡、滑石、氮化硼和氮化铝中的1种以上,更优选为选自碳酸钙、氧化铝、氢氧化铝、滑石中的1种以上。

[0096] 上述无机填料的粒径、纤维长度、纤维直径等形状没有特别限定,可以根据目标用途适当调整。另外,上述无机填料的表面处理状态也没有特别限定,可以根据目标用途例如用饱和脂肪酸等进行表面修饰。

[0097] 本发明的分散稳定化剂的含量没有特别限定,例如相对于无机填料100质量份,本发明的分散稳定化剂为0.1~30质量份的范围,优选相对于无机填料100质量份,本发明的分散稳定化剂为0.1~10质量份的范围,更优选相对于无机填料100质量份,本发明的分散稳定化剂为0.1~5.0质量份的范围。

[0098] (减粘剂)

[0099] 本发明的含无机填料的树脂组合物优选包含减粘剂。

[0100] 通过使含无机填料的树脂组合物包含减粘剂,能够增加无机填料的填充量,还能够提高处理性等。减粘剂有可能因组合物的减粘而诱发包含无机填料的凝聚体(硬饼)的形成,但通过本发明的分散稳定化剂能够防止硬饼的形成。因此,在本发明的含无机填料的树脂组合物中,优选并用本发明的分散稳定化剂减粘剂。

[0101] 作为上述减粘剂,没有特别限制,可举出阴离子系湿润分散剂、阳离子系湿润分散

剂、高分子系湿润分散剂等。

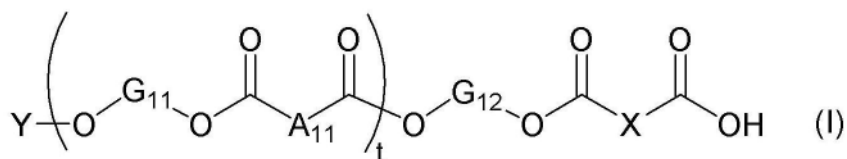
[0102] 作为上述减粘剂的具体例,例如可以使用烷基醚、矿物油精、烷基苯、石蜡、高级脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、多元羧酸盐(例如多元羧酸烷基铵盐)、聚酯酸盐(例如聚酯酸不饱和聚氨基酰胺盐)、高级脂肪酸酰胺、氧化聚乙烯衍生物、硫酸酯、氢化硬脂酸衍生物、聚亚烷基聚亚胺环氧烷、聚烯丙基胺衍生物、聚醚酯酸胺、聚醚磷酸酯、多元羧酸聚酯、仅在单末端具有羧基的聚酯等。其中,优选多元羧酸烷基铵盐、高级脂肪酸酰胺、聚酯酸不饱和聚氨基酰胺盐和仅在单末端具有羧基的聚酯。

[0103] 上述减粘剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

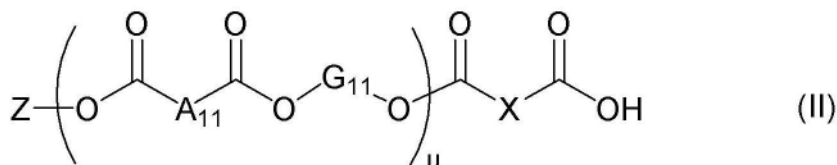
[0104] 作为上述减粘剂,可以使用市售品,作为该市售品,可举出ANTI-TERRA-U/U100、ANTI-TERRA-204、ANTI-TERRA-250等ANTI-TERRA系列;DISPERBYK-106、DISPERBYK-108、DISPERBYK-140等DISPERBYK系列、BYK-9076、BYK-9077等BYK系列(以上为BYK-Chemie公司制);Flowlen DOPA-15B、Flowlen DOPA-17HF、Flowlen DOPA-22等Flowlen系列;Flownon RCM-100等Flownon系列(以上为共荣社化学制);Solsperse 3000、Solsperse 20060、Solsperse 40000、Solsperse 42000、Solsperse 85000等Solsperse系列(以上为Lubrizol公司制);DISPARLON DA-234、DISPARLON DA-325、DISPARLON DA-375等DISPARLON系列(以上为楠本化成株式会社制);ESLEAM 221P、ESLEAM C2093、ESLEAM AD-374M、ESLEAM AD-508E等ESLEAM系列;フィラノールPA-085C、フィラノールPA-107P等フィラノール系列;MALIALIM SC-1015F、MALIALIM SC-0708A、MALIALIM AFB-1521、MALIALIM AAB-0851、MALIALIM AWS-0851等MALIALIM系列(以上为日油株式会社制);DEMOL P、DEMOL EP等DEMOL系列;POIZ 520、POIZ 521、POIZ 530等POIZ系列;HOMOGENOL L-18等HOMOGENOL系列(以上为花王株式会社制);AJISPER PB821、AJISPER PB822、AJISPER PB824、AJISPER PB881、AJISPER PN411、AJISPER PA111等AJISPER系列(以上为Ajinomoto Fine Techno株式会社制)等。

[0105] 在使用仅在单末端具有羧基的聚酯作为上述减粘剂的情况下,该聚酯减粘剂优选为下述通式(I)或下述通式(II)所示的聚酯。

[0106] 【化学式4】



[0107]



[0108] (上述通式(I)和(II)中,

[0109] A_{11} 为碳原子数2~12的脂肪族二羧酸残基。

[0110] G_{11} 和 G_{12} 各自独立地为碳原子数2~9的脂肪族二醇残基。

[0111] X为碳原子数1~8的二羧酸残基。

- [0112] Y为氢原子或碳原子数1~9的一元羧酸残基。
- [0113] Z为碳原子数2~10的一元醇残基。
- [0114] t表示重复数,为0~30的范围的整数。
- [0115] u表示重复数,为0~30的范围的整数。
- [0116] 在每个用括号括起来的重复单元中, A_{11} 和 G_{11} 分别可以相同,也可以不同。
- [0117] 上述通式(I)或(II)所示的聚酯中的聚酯的重复单元与本发明的聚酯共通,能够以相同的原料制造,在这一点上是优选的。
- [0118] 在上述通式(I)和(II)中, A_{11} 的碳原子数2~12的脂肪族二羧酸残基、以及 G_{11} 和 G_{12} 的碳原子数2~9的脂肪族二醇残基与本发明的聚酯相同。
- [0119] 作为X的碳原子数1~8的二羧酸残基,可以为脂肪族二羧酸残基、脂环式二羧酸残基和芳香族二羧酸残基中的任一种。
- [0120] 作为上述脂肪族二羧酸残基,例如可举出丙二酸残基、琥珀酸残基、戊二酸残基、己二酸残基、庚二酸残基、辛二酸残基、壬二酸残基、癸二酸残基、马来酸残基、富马酸残基、1,2-二羧基环己烷残基、1,2-二羧基环己烯残基等
- [0121] 作为上述芳香族二羧酸残基,例如可举出邻苯二甲酸残基、间苯二甲酸残基、对苯二甲酸残基等。
- [0122] X的碳原子数1~8的二羧酸残基优选为琥珀酸残基、己二酸残基、马来酸残基或邻苯二甲酸残基。
- [0123] Y的碳原子数1~9的一元羧酸残基可以为脂肪族一元羧酸残基、脂环式一元羧酸残基、芳香族一元羧酸残基中的任一种,例如可举出丙酸残基、丁酸残基、己酸残基、辛酸残基、癸酸残基、苯甲酸残基、二甲基苯甲酸残基、三甲基苯甲酸残基、四甲基苯甲酸残基、乙基苯甲酸残基、丙基苯甲酸残基、丁基苯甲酸残基、枯草酸残基、对叔丁基苯甲酸残基、邻甲基苯甲酸残基、间甲基苯甲酸残基、对甲基苯甲酸残基、乙氧基苯甲酸残基、丙氧基苯甲酸残基、茴香酸残基、萘甲酸残基等。
- [0124] Y优选为氢原子或苯甲酸残基。
- [0125] Z的碳原子数2~10的一元醇残基可以为脂肪族一元醇残基和脂环式一元醇残基中的任一种。
- [0126] 作为Z的碳原子数2~10的一元醇残基,例如可举出乙醇残基、丙醇残基、丁醇残基、戊醇残基、己醇残基、环己醇残基、庚醇残基、辛醇残基、壬醇残基、癸醇等残基,其中,优选辛醇残基、壬醇残基、癸醇残基。
- [0127] 上述通式(I)所示的聚酯优选Y为氢原子、乙酰基或苯甲酸残基, G_{11} 和 G_{12} 各自独立地为丙二醇残基、新戊二醇残基或1,3-丙二醇残基, A_{11} 为己二酸残基,X为己二酸残基或马来酸残基。
- [0128] 上述通式(II)所示的聚酯优选Z为辛醇残基、壬醇残基或癸醇残基, G_{11} 为丙二醇残基、新戊二醇残基或1,3-丙二醇残基, A_{11} 为己二酸残基,X为己二酸残基或马来酸残基。
- [0129] 上述通式(I)所示的聚酯例如可以以上述通式(I)中的各残基和t的值中的至少1个彼此不同的2种以上的聚酯的混合物的形式使用。此时,t的平均值优选为2~15的范围。同样地,上述通式(II)所示的聚酯例如可以以上述通式(II)中的各残基和u的值中的至少1个彼此不同的2种以上的聚酯的混合物的形式使用。此时,u的平均值优选为2~15的范围。

[0130] 另外,也可以以上述通式(I)所示的聚酯与上述通式(II)所示的聚酯的混合物的形式使用。

[0131] t和u的平均值可以由聚酯的数均分子量确认。

[0132] 上述通式(I)或(II)所示的聚酯的酸值优选为3~50的范围,更优选为3~35的范围。

[0133] 上述聚酯的酸值通过实施例记载的方法来确认。

[0134] 上述通式(I)或(II)所示的聚酯的数均分子量(Mn)优选为300~3000的范围,更优选为400~2500的范围,进一步优选为400~1500的范围。

[0135] 上述数均分子量(Mn)是基于凝胶渗透色谱(GPC)测定并进行了聚苯乙烯换算而得到的值,通过实施例记载的方法进行测定。

[0136] 上述通式(I)或(II)所示的聚酯的性状根据数均分子量、组成等而不同,通常在常温下为液体、固体、糊状等。

[0137] 上述通式(I)或(II)所示的聚酯可以与本发明的聚酯同样地制造。具体而言,可举出一并投入上述的二醇、二羧酸、一元羧酸或一元醇,进行酯化反应的方法;使用二醇和二羧酸得到在两末端具有羟基的化合物后,使一元羧酸与二羧酸进一步反应的方法;使用二醇和二羧酸得到在两末端具有羧基的化合物后,使一元醇进一步反应的方法等。

[0138] 上述中,碳原子数2~12的脂肪族二羧酸和碳原子数2~9的脂肪族二醇与碳原子数1~9的一元羧酸或碳原子数2~10的一元醇的反应物可以制成作为本发明的无机填料分散稳定化剂的上述通式(1)所示的聚酯与上述通式(I)或(II)所示的聚酯的混合物,减粘效果和储存稳定化效果这两者优异,因此优选。

[0139] 上述减粘剂的含量没有特别限定,例如相对于无机填料100质量份,减粘剂为0.1~30质量份的范围,优选相对于无机填料100质量份,减粘剂为0.1~10质量份的范围。

[0140] (增塑剂)

[0141] 本发明的含无机填料的树脂组合物,优选包含增塑剂。

[0142] 作为上述增塑剂,例如可举出二乙二醇二苯甲酸酯等苯甲酸酯;邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯(DUP)、邻苯二甲酸二(十三烷基)酯(DTDP)等邻苯二甲酸酯;对苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DOTP)等对苯二甲酸酯;间苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DOIP)等间苯二甲酸酯;均苯四酸四-2-乙基己酯(TOPM)等均苯四酸酯;己二酸二-2-乙基己酯(DOA)、己二酸二异壬酯(DINA)、己二酸二异癸酯(DIDA)、癸二酸二-2-乙基己酯(DOS)、癸二酸二异壬酯(DINS)等脂肪族二元酸酯;磷酸三-2-乙基己酯(TOP)、磷酸三三甲苯酯(TCP)等磷酸酯;季戊四醇等多元醇的烷基酯;通过己二酸等二元酸与二醇的聚酯化而合成的分子量800~4000的聚酯;环氧化大豆油、环氧化亚麻籽油等环氧化酯;六氢邻苯二甲酸二异壬酯等脂环式二元酸;二癸酸1,4-丁二醇酯等脂肪酸二醇酯;乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC);将石蜡、正石蜡氯化而得到的氯化石蜡;氯化硬脂酸酯等氯化脂肪酸酯;油酸丁酯等高级脂肪酸酯等。

[0143] 所使用的增塑剂根据目标用途确定即可,上述增塑剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0144] 上述增塑剂的含量没有特别限定,例如相对于无机填料100质量份为增塑剂10~

300质量份的范围,优选相对于无机填料100质量份为增塑剂30~200质量份的范围。

[0145] 本发明的含无机填料的树脂组合物所含有的添加剂并不限于本发明的无机填料分散稳定化剂、上述减粘剂、上述增塑剂,可以包含这些以外的其他添加剂。

[0146] 作为上述其他添加剂,例如可例示阻燃剂、稳定剂、稳定化助剂、着色剂、加工助剂、填充剂、抗氧化剂(抗老化剂)、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、抗静电剂、交联助剂等。

[0147] (树脂)

[0148] 作为本发明的含无机填料的树脂组合物所含有的树脂,没有特别限定,可举出聚烯烃、聚酯、聚硫醚、聚氯乙烯、改性聚硫醚、有机硅树脂、改性有机硅树脂、丙烯酸氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸系树脂、聚酯、不饱和聚酯等。

[0149] 所使用的树脂根据目标用途来确定即可,上述树脂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0150] 本发明的含无机填料的树脂组合物含有树脂,但在代替树脂而含有沥青等粘性化合物的组合物中也可以适当地使用本发明的分散稳定化剂。

[0151] 本发明的含无机填料的树脂组合物可以适合用作在使用时需要流动性的糊状树脂组合物。

[0152] 本发明的分散稳定化剂能够降低组合物的粘度,抑制硬饼的形成而提高组合物的储存稳定性,因此优选应用于大多在室外使用的涂料、粘接剂、结构材料等,适合于需要在涂布前混合的双组份型氨基甲酸酯系地板材料用涂料、期望增加填料含有率的结构材料(建材)、填料的含有率特别高的聚硫醚系密封材料。

[0153] 以下,对将本发明的含无机填料的树脂组合物作为糊状树脂组合物使用时的不同用途的组成例进行说明。

[0154] (结构材料)

[0155] 作为上述结构材料中使用的含无机填料的树脂组合物所含有的树脂,可举出聚烯烃、聚氨酯、不饱和聚酯等。

[0156] 结构材料(建材)中使用的树脂根据用途而不同,例如如果为防水材料,则树脂成分主要使用聚氨酯,如果为人工大理石,则主要使用不饱和聚酯。

[0157] 在结构材料为防水材料时,防水材料中使用的含无机填料的树脂组合物(以下,有时简称为“防水材料用树脂组合物”)例如优选为含有主剂成分和固化剂成分的聚氨酯组合物,所述主剂成分包含含异氰酸酯基的化合物,所述固化剂成分包含选自芳香族聚胺、多元醇、水和湿分中的1种以上。

[0158] 作为主剂成分所包含的含异氰酸酯基的化合物,优选为使具有二苯基甲烷二异氰酸酯结构的多异氰酸酯与多元醇反应而得到的异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物。

[0159] 作为上述多异氰酸酯,可举出4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯。其中,优选包含4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的异氰酸酯混合物。

[0160] 作为上述多元醇,优选聚氧丙烯多元醇,更优选聚氧丙烯二醇单独或聚氧丙烯二醇与聚氧丙烯三醇的混合物。

[0161] 上述异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物中的多异氰酸酯与多元醇之比以异氰酸

酯基与羟基的摩尔比(NCO/OH)计优选为1.8~2.5的范围。另外,异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯基含量(NCO基含有率)优选为2~5质量%的范围。

[0162] 作为固化剂成分所包含的芳香族聚胺,可举出4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)、二甲硫基甲苯二胺、二乙基甲苯二胺等。其中,4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)作为“MOCA”已知,被广泛利用。

[0163] 作为固化剂成分所包含的多元醇,优选聚醚多元醇,特别优选聚氧丙烯多元醇。该多元醇的官能团数优选为2~4的范围,更优选为2~3的范围。

[0164] 在聚氨酯为双组份固化型的情况下,关于主剂与固化剂的混合比,主剂所含的异氰酸酯基与固化剂所含的含活性氢的基团的摩尔比(NCO/(NH₂+OH))例如为1.0~2.0的范围,优选为1.0~1.8的范围,更优选为1.0~1.3的范围。

[0165] 固化剂成分可以包含无机填料,作为该无机填料,可举出碳酸钙、滑石、粘土、二氧化硅、碳等。

[0166] 聚氨酯组合物中的无机填料的含量例如相对于树脂成分100质量份可以设为10~60质量份的范围,优选设为20~50质量份的范围。通过使无机填料的含量为该范围,能够使组合物的固化性与所得到的防水材料性能的平衡良好。

[0167] 在双组份固化型聚氨酯的情况下,通常,主剂和固化剂的粘度均高(主剂:例如7~10Pa·S的范围,固化剂:例如10~30Pa·S的范围),在气温下降的冬季,粘度进一步上升,因此能够提高无机填料的分散性、提高含量的本发明的分散稳定化剂是有用的。

[0168] 本发明的分散稳定化剂只要包含在防水材料用树脂组合物中即可。例如为上述双组份固化型聚氨酯的情况下,本发明的分散稳定化剂被包含在主剂成分和固化剂成分中的至少一者中即可。

[0169] 为了促进氨基甲酸酯化反应,固化剂成分可以包含公知的固化催化剂。作为该固化催化剂,可举出有机酸铅、有机酸锡、叔胺化合物等。

[0170] 固化剂成分除了无机填料和固化催化剂以外,还可以包含上述减粘剂、上述增塑剂、氧化铬、氧化钛、酞菁等颜料;抗氧化剂、紫外线吸收材料、脱水剂等稳定剂等。

[0171] 作为将防水材料用组合物成形而得到的防水材料,例如可举出屋顶用防水材料。

[0172] 上述屋顶用防水材料例如是通过将混合有主剂成分和固化剂成分的组合物涂布于所期望的部位而形成涂膜,并使其反应固化而得到的。

[0173] (密封材料)

[0174] 上述聚硫醚系密封材料中使用的聚硫醚系树脂只要是分子内具有硫醚键的树脂就没有特别限制,例如可举出在硫醚键上键合有烷基这样的烃基的树脂。聚硫醚树脂可以在骨架中具有例如醚键、酯键、酰胺键、酰亚胺基。

[0175] 在聚硫醚系树脂在骨架内具有醚键的情况下,成为聚硫醚聚醚树脂。聚硫醚树脂可以在单末端或两末端具有例如硫醇基、羟基、氨基等官能团。

[0176] 作为聚硫醚系树脂,例如可举出在主链中含有-(C₂H₄OCH₂OC₂H₄-S_x)-(x为1~5的整数。)所示的结构单元、且在末端具有-C₂H₄OCH₂OC₂H₄-SH所示的硫醇基的聚硫醚系树脂。

[0177] 聚硫醚系树脂优选在室温、具体而言在25℃下具有流动性。聚硫醚树脂的数均分子量(Mn)通常为100~200000,优选为400~50000以下。

[0178] 另外,作为上述聚硫醚系树脂,还可举出聚硫醚聚醚树脂。作为聚硫醚聚醚树脂,

具体而言,可举出含硫醇基的聚硫醚聚醚树脂,例如可举出在主链中包含(1)“- $(R_1O)_n$ ”(R₁表示碳原子数2~4的亚烷基,n表示6~200的整数。)所示的聚醚部分、(2)“-C₂H₄OCH₂OC₂H₄-S_x-”和(3)“-CH₂CH(OH)CH₂-S_x-”(上述x为1~5的整数。)所示的结构单元,且在末端具有(4)“-C₂H₄OCH₂OC₂H₄-SH”或“-CH₂CH(OH)CH₂-SH”所示的硫醇基的聚硫醚聚醚树脂等。

[0179] 上述聚硫醚聚醚树脂的数均分子量通常为600~200000,优选为800~50000。

[0180] 上述聚硫醚系树脂的制造方法没有限制,可以使用通过各种公知的方法制造的聚硫醚系树脂。另外,聚硫醚系树脂也可以使用市售品。作为聚硫醚树脂的市售品,例如可举出“Thiocol LP-23、LP-32”(TORAY FINE CHEMICALS株式会社制)、“THIOPLAST聚合物”(AKZO NOBEL公司制)等。聚硫醚系树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0181] 包含本发明的分散稳定化剂的聚硫醚系密封材料中,可以组合使用其他各种添加剂等。作为添加剂,例如可举出上述减粘剂、上述增塑剂、粘接性赋予剂、颜料、染料、抗老化剂、抗氧化剂、抗静电剂、阻燃剂、增粘树脂、稳定剂、分散剂等。

[0182] 作为上述粘接性赋予剂,例如可举出氨基硅烷等硅烷偶联剂特别是提高对玻璃面的粘接性的效果优异,进而为通用化合物,因此优选。

[0183] 作为上述氨基硅烷,例如可举出3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷、双三甲氧基甲硅烷基丙胺、双三乙氧基甲硅烷基丙胺、双甲氧基二甲氧基甲硅烷基丙胺、双乙氧基二乙氧基甲硅烷基丙胺、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷等。

[0184] 作为上述颜料,可举出偶氮颜料、铜酞菁颜料等有机颜料等。

[0185] 作为上述染料,例如可举出黑色染料、黄色染料、红色染料、蓝色染料、褐色染料等。

[0186] 作为上述抗老化剂,例如可举出受阻酚系化合物、受阻胺系化合物等。

[0187] 作为上述抗氧化剂,例如可举出丁基羟基甲苯(BHT)、丁基羟基苯甲醚(BHA)等。

[0188] 作为上述抗静电剂,例如可举出季铵盐;聚乙二醇、环氧乙烷衍生物等亲水性化合物等。

[0189] 作为上述阻燃剂,例如可举出磷酸氯烷基酯、甲基磷酸二甲酯、溴磷化合物、多磷酸铵、新戊基溴-聚醚、溴化聚醚等。

[0190] 作为上述增粘树脂,例如可举出萘烯树脂、酚醛树脂、萘烯-酚醛树脂、松香树脂、二甲苯树脂、环氧树脂、钛酸烷基酯类、有机多异氰酸酯等。

[0191] 作为上述稳定剂,例如可举出脂肪酸甲硅烷基酯、脂肪酸酰胺三甲基甲硅烷基化合物等。

[0192] 分散剂是指将固体制成微细的粒子而分散于液体中的物质,可举出六偏磷酸钠、缩合萘磺酸钠、表面活性剂等。

[0193] 上述聚硫醚系密封材料通常在即将使用前与固化剂混合来使用。作为固化剂,例如可以使用金属氧化物、金属过氧化物、有机无机的氧化剂、环氧化合物、异氰酸酯化合物等通常用于聚硫醚树脂系密封材料的固化剂。其中,优选二氧化铅、二氧化锰等金属过氧化物,更优选二氧化锰。本发明的流动性改性剂优选在该固化剂中混合使用。

[0194] 在使用二氧化锰作为上述固化剂的情况下,其使用量相对于作为主剂使用的聚硫醚树脂100质量份,从固化变得充分、且可以得到具有适当的弹性的固化物的方面出发,优选为2.5~25质量份的范围,更优选为3~20质量份的范围。

[0195] 上述固化剂中也可以含有其他填充剂、增塑剂、固化促进剂、硅烷偶联剂。

[0196] 作为用作密封材料时的固化条件,在使主剂与固化剂混合后,通常为20~25℃。另外,固化时间通常为24~168小时的范围。

[0197] 本发明的含无机填料的树脂组合物不限于上述糊状树脂组合物,也可以适合作为进行注射成形、挤出成型等的成形用树脂组合物。成形用树脂组合物的性状各种各样,在成形前的阶段(常温)为液态,或者通过成型时的加热而成为液态,但本发明的分散稳定化剂能够降低组合物的粘度,抑制硬饼的形成,因此能够抑制因包含无机填料而导致的过度的粘度上升,能够顺畅地进行在成形前进行的熔融混炼等。

[0198] 本发明的分散稳定化剂也可以增加无机填料的添加量,因此可以用于期望增加无机填料的添加量而提高物性的汽车用构件、卫生吸收物品、建材、石头纸、散热构件等成形用树脂组合物。

[0199] 以下,对使用本发明的含无机填料的树脂组合物作为成形用树脂组合物时的不同用途的组成例进行说明。

[0200] (汽车用构件)

[0201] 作为汽车用构件中使用的成形用树脂组合物(以下,有时简称为“汽车构件用树脂组合物”)所含的树脂成分,例如为热塑性树脂,在该热塑性树脂中,优选具有优异的成形性、高机械强度、经济性等特征的聚丙烯树脂。

[0202] 上述聚丙烯没有特别限定,优选MFR(230℃,2.16kg)为60~120g/10分钟的聚丙烯树脂。

[0203] 汽车构件用树脂组合物可以进一步包含烯烃系热塑性弹性体作为树脂成分。该烯烃系热塑性弹性体没有特别限定,优选包含乙烯- α -烯烃共聚物。

[0204] 作为汽车构件用树脂组合物所含的无机填料,可举出滑石、碳酸钙、晶须(作为上述晶须的材质、为石墨、钛酸钾、氧化铝、碳化硅、氮化硅、莫来石、氧化镁、硼酸镁、硼酸铝、硫酸镁、氧化锌、硼化钛等)、碳纳米纤维、碳纳米管、高岭土、云母等。

[0205] 汽车构件用树脂组合物可以包含除了本发明的分散稳定化剂和无机填料以外的各种添加剂,作为该添加剂,可举出上述减粘剂、上述增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、阻燃剂、着色剂等。

[0206] 汽车构件用树脂组合物所含的树脂成分、无机填料、分散稳定化剂等的组成比没有特别限定,优选调整为满足下述物性中的1个以上的组成。

[0207] 汽车构件用树脂组合物的MFR(230℃,2.16kg,JIS-K7210-1)优选为20g/10分钟以上,更优选为20~30g/10分钟的范围。

[0208] 汽车构件用树脂组合物的线膨胀系数(JIS-K7197)优选为 $5.0 \times 10^{-5}/K$ 以下,更优选为 $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-5}/K$ 。

[0209] 汽车构件用树脂组合物的拉伸弹性模量(JIS-K7161)优选为2.5GPa以上,更优选为2.5~3.0GPa的范围。

[0210] 汽车构件用树脂组合物的夏比冲击值(JIS-K7111)优选为30kJ/m²以上,更优选为

30 ~ 40kJ/m²的范围。

[0211] 作为将汽车构件用树脂组合物成形而得到的汽车用构件,可举出发动机罩、挡泥板、保险杠、车门、行李箱盖、车顶、散热器格栅、轮毂罩、仪表板、支柱装饰件等。

[0212] 这些汽车用构件可以通过将汽车构件用树脂组合物注射成形来制造。

[0213] (卫生吸收物品)

[0214] 作为卫生吸收物品中使用的成形用树脂组合物(以下,有时简称为“卫生吸收物品用树脂组合物”)所含的树脂成分例如为聚烯烃,在该聚烯烃中,优选为选自聚乙烯和聚丙烯中的1种以上,更优选为聚乙烯。

[0215] 在使用聚乙烯作为树脂成分的情况下,例如可以使用密度不同的2种以上的聚乙烯。

[0216] 作为卫生吸收物品用树脂组合物的树脂成分的聚烯烃没有特别限定,MFR(190℃, 2.16kgf)优选为0.1 ~ 20g/10分钟的范围,更优选为0.5 ~ 5g/10分钟的范围。

[0217] 通过将MFR设为0.1g/10分钟以上,能够充分保持薄膜的成形性,通过设为20g/10分钟以下,能够具有充分的强度。

[0218] 卫生吸收物品用树脂组合物可以进一步包含聚苯乙烯系弹性体作为树脂成分。

[0219] 作为上述聚苯乙烯系弹性体,可举出苯乙烯-烯炔系(SEP、SEBC等)、苯乙烯-烯炔-苯乙烯系(SEPS、SEBS等)、苯乙烯-二烯系(SIS、SBS等)、氢化苯乙烯-二烯系(HSIS、HSBR等)的包含苯乙烯嵌段的弹性体。

[0220] 这些聚苯乙烯系弹性体中的苯乙烯成分优选为10 ~ 40质量%的范围,更优选为20 ~ 40质量%的范围。

[0221] 作为卫生吸收物品用树脂组合物所含的无机填料,可举出碳酸钙、硫酸钙、碳酸钡、氧化钛等,优选为选自碳酸钙和硫酸钡中的1种以上。

[0222] 这些无机填料的形状没有特别限定,优选为粒子状,更优选为平均粒径为0.1 ~ 10 μm的范围的微粒,进一步优选为平均粒径为0.3 ~ 5 μm的范围的微粒,特别优选为平均粒径为0.5 ~ 3 μm的范围的微粒。

[0223] 卫生吸收物品用树脂组合物中的无机填料的含量例如优选为聚烯烃:无机填料=60 ~ 20质量份:40 ~ 80质量份,更优选为聚烯烃:无机填料=55 ~ 25质量份:45 ~ 75质量份,进一步优选为聚烯烃:无机填料=50 ~ 30质量份:50 ~ 70质量份。

[0224] 如果无机填料的含量为上述范围,则能够充分确保所得到的卫生吸收物品的透湿性、透气性和耐透液性的全部。

[0225] 卫生吸收物品用树脂组合物可以包含除了本发明的分散稳定化剂和无机填料以外的各种添加剂,作为该添加剂,可举出上述减粘剂、上述增塑剂、相容化剂、加工助剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗粘连剂、防雾剂、消光剂、表面活性剂、抗菌剂、除臭剂、抗静电剂、防水剂、疏油剂、放射线屏蔽剂、着色剂、颜料等。

[0226] 将卫生吸收物品用树脂组合物成形而得到的成形品可以适合用作纸尿裤、生理用可以适合用作纸尿裤等卫生吸收物品中使用的背片(具有透气性和透湿性,但液体不通过的片)。

[0227] 上述背片例如可以通过将卫生吸收物品用树脂组合物熔融混炼后,利用T模法或吹胀法制成片后,将所得到的片进行单轴或双轴拉伸来制造。

[0228] (石头纸)

[0229] 石头纸是指包含来自于石灰石的碳酸钙和聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)而成的片材,片材的成形不需要水和木材,作为原料的石灰石几乎无穷无尽地存在于地球上,因此是可持续性优异的片材。

[0230] 石头纸大量含有碳酸钙,但通过本发明的分散稳定化剂能够提高碳酸钙的流动性,因此能够提高片材物性。

[0231] 石头纸例如可以通过将包含碳酸钙、聚烯烃和本发明的分散稳定化剂的石头纸组合物熔融混炼,进行吹胀成形或挤出成型来制造。

[0232] 在石头纸组合物中,碳酸钙的含量以聚烯烃与碳酸钙的质量比(聚烯烃:碳酸钙)计例如为85:15~20:80,优选为85:15~30:70,更优选为85:15~35:65,进一步优选为80:20~40:60。

[0233] 石头纸组合物可以进一步包含上述减粘剂、上述增塑剂、发泡剂、色剂、润滑剂、偶联剂、稳定剂(抗氧化剂、紫外线吸收剂等)、抗静电剂等作为辅助剂。

[0234] 作为上述发泡剂,可举出丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、己烷等脂肪族烃化合物;环己烷、环戊烷、环丁烷等脂环式烃化合物;三氟一氯乙烷、二氟二氯甲烷等卤代烃化合物等。

[0235] 作为上述润滑剂,例如可举出硬脂酸、羟基硬脂酸、复合型硬脂酸、油酸等脂肪酸系润滑剂;脂肪族醇系润滑剂、硬脂酰胺、氧硬脂酰胺、油酰胺、芥酸酰胺、蓖麻醇酸酰胺(ricinolamide)、山嵛酰胺(behenamide)、羟甲基酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、亚甲基双硬脂山嵛酰胺、高级脂肪酸的双酰胺酸、复合型酰胺等脂肪族酰胺系润滑剂;硬脂酸正丁酯、羟基硬脂酸甲酯、多元醇脂肪酸酯、饱和脂肪酸酯、酯系蜡等脂肪族酯系润滑剂;脂肪酸金属皂系族润滑剂等。

[0236] 作为上述抗氧化剂,可以使用磷系抗氧化剂、酚系抗氧化剂、季戊四醇系抗氧化剂等。

[0237] 作为磷系抗氧化剂,可举出亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯等亚磷酸的三酯、二酯、单酯等亚磷酸酯;磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(壬基苯基)酯、磷酸2-乙基苯基二苯基酯等磷酸酯等。

[0238] 作为酚系的抗氧化剂,可举出 α -生育酚、丁基羟基甲苯、芥子醇、维生素E、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯、2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2,6-二叔丁基-4-(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙基酯和四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基甲基]甲烷等。

[0239] (散热构件)

[0240] 在个人计算机、智能手机、电视机等电子设备中,伴随着高性能化,发热量增加,为了将所产生的热高效地散热,经常使用包含导热性填料的散热构件。另外,电动汽车、混合动力汽车之类的汽车也具备很多电子设备,大多使用包含导热性填料的散热构件。

[0241] 作为散热构件中使用的成形用树脂组合物(以下,有时简称为“散热构件用树脂组合物”)所含的树脂成分,例如为热固化性树脂、活性能量射线固化性树脂、热塑性树脂。

[0242] 作为散热构件用树脂组合物的热固化性树脂,可以使用公知的热固化性树脂,例

如可举出苯酚酚醛树脂、甲酚酚醛树脂等酚醛型酚醛树脂；未改性的甲阶酚醛树脂、用桐油、亚麻籽油、核桃油等改性的油改性甲阶酚醛树脂等甲阶型酚醛树脂等酚醛树脂；双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂等双酚型环氧树脂；脂肪链改性双酚型环氧树脂、酚醛环氧树脂、甲酚酚醛环氧树脂等酚醛型环氧树脂；联苯型环氧树脂、聚亚烷基二醇型环氧树脂等环氧树脂；脲(尿素)树脂、三聚氰胺树脂等具有三嗪环的树脂；(甲基)丙烯酸系树脂、乙烯基酯树脂等乙烯基树脂；不饱和聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、有机硅树脂、具有苯并噁嗪环的树脂、氰酸酯树脂等。

[0243] 上述热固化性树脂也可以与固化剂一起使用。

[0244] 作为与热固化性树脂一起使用的固化剂，可举出二氨基二苯基甲烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二氨基二苯基砷、异佛尔酮二胺、咪唑、 BF_3 -胺络合物、胍衍生物等胺系化合物；双氰胺、由亚麻酸的二聚物与乙二胺合成的聚酰胺树脂等酰胺系化合物；邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐等酸酐系化合物；苯酚酚醛树脂、甲酚酚醛树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚醛树脂、二环戊二烯苯酚加成型树脂、苯酚芳烷基树脂(Xylok树脂)、间苯二酚酚醛树脂、萘酚芳烷基树脂、三羟甲基甲烷树脂、四羟苯基乙烷树脂、萘酚酚醛树脂、萘酚-苯酚共缩合酚醛树脂、萘酚-甲酚共缩合酚醛树脂、联苯改性酚醛树脂、联苯改性萘酚树脂、氨基三嗪改性酚醛树脂、含烷氧基的芳香环改性酚醛树脂等酚系化合物等。

[0245] 作为散热构件用树脂组合物的热塑性树脂，可以使用公知的热塑性树脂，例如可举出聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚丙烯腈树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚缩醛树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚砷树脂、聚醚砷树脂、聚醚醚酮树脂、聚烯丙基砷树脂、热塑性聚酰亚胺树脂、热塑性氨基甲酸酯树脂、聚氨基双马来酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、聚甲基戊烯树脂、氟化树脂、液晶聚合物、烯烃-乙烯醇共聚物、离聚物树脂、聚芳酯树脂、丙烯腈-乙烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物等。

[0246] 作为散热构件用树脂组合物所含有的导热性填料，可举出氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙、氧化钙、氧化镁、氧化锌、氧化铍、氧化铝、氮化铝、氮化硼、水合金属化合物、熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、非结晶性二氧化硅、碳化硅、氮化硅、碳化钛、金刚石等。

[0247] 上述导热性填料可以使用利用硅烷系、钛酸酯系和铝酸酯系偶联剂等进行了表面处理的填料。

[0248] 导热性填料的形状没有特别限定，可以为球状、针状、片状、树枝状、纤维状中的任一种。

[0249] 散热构件用树脂组合物中的导热性填料的含量可以根据用途而适当调整，相对于树脂成分100质量份，优选将导热性填料设为30~500质量份的范围。

[0250] 散热构件用树脂组合物可以包含除了本发明的无机填料分散稳定化剂和导热性填料以外的各种添加剂，作为该添加剂，可举出染料、颜料、抗氧化剂、阻聚剂、消泡剂、流平剂、离子捕集剂、保湿剂、粘度调节剂、防腐剂、抗菌剂、抗静电剂、抗粘连剂、紫外线吸收剂、

红外线吸收剂等。

[0251] 在散热构件用树脂组合物含有热固化性树脂的情况下,可以通过对散热构件用树脂组合物进行加热而将散热构件成形。在散热构件用树脂组合物含有活性能量射线固化性树脂的情况下,可以通过照射紫外线、红外线等活性能量射线照射而进行固化成形。在散热构件用树脂组合物含有热塑性树脂的情况下,可以通过注射成形、挤出成形、冲压成形等公知的成形方法而得到散热构件。

[0252] 将散热构件用树脂组合物成形而得到的散热构件可以用作散热片。将散热构件用树脂组合物成形而得到的散热构件也可以用作将想要散热的部位与金属制散热构件接合的散热接合构件。

[0253] 散热构件用树脂组合物也可以用作半导体密封材料。

[0254] 以上,对含无机填料的树脂组合物进行了说明,但本发明的无机填料分散稳定化剂即使是不含树脂的含无机填料的组合物,也能够提高储存稳定性。

[0255] 例如,通过在包含丙酮等有机溶剂和无机填料的组合物中添加本发明的分散稳定化剂,能够降低无机填料的沉降速度,抑制包含无机填料的凝聚体(硬饼)的形成。

[0256] **【实施例】**

[0257] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行具体说明。

[0258] 需要说明的是,本发明并不限定于下述实施例。

[0259] 在本申请实施例中,酸值和羟值的值是通过下述方法评价的值。

[0260] [酸值的测定方法]

[0261] 通过依据JIS K0070-1992的方法进行测定。

[0262] [羟值的测定方法]

[0263] 通过依据JIS K0070-1992的方法进行测定。

[0264] 在本申请实施例中,聚酯的数均分子量是基于GPC测定进行聚苯乙烯换算而得到的值,测定条件如下所述。

[0265] [GPC测定条件]

[0266] 测定装置:东曹株式会社制高速GPC装置“HLC-8320GPC”

[0267] 柱:东曹株式会社制“TSK GURDCOLUMN SuperHZ-L”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZM-M”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZM-M”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZ-2000”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZ-2000”

[0268] 检测器:RI(差示折射计)

[0269] 数据处理:东曹株式会社制“EcoSEC Data Analysis Version 1.07”

[0270] 柱温:40°C

[0271] 洗脱剂:四氢呋喃

[0272] 流速:0.35mL/分钟

[0273] 测定试样:将试样7.5mg溶解于10ml的四氢呋喃中,将所得的溶液用微型过滤器过滤,将所得的溶液作为测定试样。

[0274] 试样注入量:20 μ l

[0275] 标准试样:按照上述“HLC-8320GPC”的测定手册,使用分子量已知的下述的单分散聚苯乙烯。

[0276] (单分散聚苯乙烯)

[0277] 东曹株式会社制“A-300”

[0278] 东曹株式会社制“A-500”

[0279] 东曹株式会社制“A-1000”

[0280] 东曹株式会社制“A-2500”

[0281] 东曹株式会社制“A-5000”

[0282] 东曹株式会社制“F-1”

[0283] 东曹株式会社制“F-2”

[0284] 东曹株式会社制“F-4”

[0285] 东曹株式会社制“F-10”

[0286] 东曹株式会社制“F-20”

[0287] 东曹株式会社制“F-40”

[0288] 东曹株式会社制“F-80”

[0289] 东曹株式会社制“F-128”

[0290] 东曹株式会社制“F-288”

[0291] (实施例1:分散稳定化剂A的合成)

[0292] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积3升的四口烧瓶中投入3-甲基-1,5-戊二醇531.8g、癸二酸1235.1g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.0053g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220,由此进行合计10小时缩合反应。反应结束后,减压蒸馏除去未反应成分,由此得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂A(酸值110,羟值0,数均分子量1000)。

[0293] (实施例2:分散稳定化剂B的合成)

[0294] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积3升的四口烧瓶中投入3-甲基-1,5-戊二醇625.5g,1,12-十二烷二酸1702.5g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.069g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220°C,由此进行合计10小时缩合反应。反应结束后,减压蒸馏除去未反应成分,由此得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂B(酸值108.5,羟值0.01,数均分子量1000)。

[0295] (实施例3:分散稳定化剂C的合成)

[0296] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中投入3-甲基-1,5-戊二醇1214g、癸二酸966g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.07g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220,由此进行合计12小时缩合反应。反应后,在150下投入对苯二酚0.11g、马来酸酐203g,使反应结束,从而得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂C(酸值24.7,羟值64,数均分子量1700)。

[0297] 通过MALDI-TOF/MS测定确认了分散稳定化剂C中包含两末端为羧基的聚酯。具体而言,使用基质辅助激光解吸离子化飞行时间型质谱仪(株式会社岛津制作所制AXIMA TOF2)对分散稳定化剂C进行,在以癸二酸、3-甲基-1,5-戊二醇和马来酸为反应原料的聚酯中,检测出两末端为羧基时观测到的分子量621(M+Na)⁺和905(M+Na)⁺。

[0298] 将测定结果示于图1。

[0299] (实施例4:分散稳定化剂D的合成)

[0300] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶投入丙二醇395.7g、癸二酸809.0g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.07g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220°C,由此进行合计12小时缩合反应。反应后,在150°C下投入对苯二酚0.06g、马来酸酐109.8g,使反应结束,由此得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂D(酸值44.8,羟值38.0,数均分子量1840)。

[0301] (实施例5:分散稳定化剂E的合成)

[0302] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中投入3-甲基-1,5-戊二醇1214g、癸二酸966g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.07g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220°C,由此进行合计12小时缩合反应。反应后,在150°C下投入邻苯二甲酸酐306.7g,使反应结束,得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂E(酸值49.0,羟值48.4,数均分子量1170)。

[0303] (实施例6:分散稳定化剂F的合成)

[0304] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中投入1,3-丁二醇459.3g、新戊二醇48.7g、己二酸616.2g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.112g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220°C,由此进行合计10小时缩合反应。反应后,在150°C下投入对苯二酚0.056g、马来酸酐44.2g,使反应结束,得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂F(酸值29.1,羟值121,数均分子量900)。

[0305] (合成例1:减粘剂A的合成)

[0306] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积3升的四口烧瓶中投入12羟基硬脂酸1680g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.252g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至210°C,由此进行合计15小时缩合反应。反应结束后,减压蒸馏除去未反应成分,由此得到作为在一个末端具有羧基、在另一个末端具有羟基的聚酯的减粘剂A(酸值29.7,羟值19.1,数均分子量1800)。

[0307] (实施例7-15和比较例1-5:含碳酸钙的组合物的制备和评价)

[0308] 将作为无机填料的碳酸钙(重质碳酸钙,丸尾钙株式会社制“Super S”)、作为增塑剂的DINP(邻苯二甲酸二异壬酯)、作为活性氢化合物的DETDA(二乙基甲苯二胺)、分散稳定化剂和减粘剂以表1和2所示的比例配合,用行星搅拌装置(THINKY ARV-310)以1000rpm和0.2Pa搅拌2分钟,得到糊状的含无机填料的组合物。

[0309] 对于所得到的糊剂组合物,利用下述方法评价粘度和储存稳定性。将结果示于表1和2。

[0310] [粘度的测定方法]

[0311] 利用E型粘度计(东洋产业株式会社制TV-25H),使用标准转子(1°34'×R24,剪切速度[1/S]3.83×N,N为转子的转速[rpm])测定所得到的糊剂的粘度。具体而言,将所得到的糊剂在测定温度25°C和旋转速度10rpm下进行处理,读取3分钟处理后的组合物的粘度值。

[0312] [储存稳定性的评价]

[0313] 将所得到的组合物12g保存在50cc玻璃瓶中,在恒温机中以50°C放置2周。

[0314] 通过目视和触感确认放置后的组合物,按照下述基准进行评价。

[0315] ○:无法确认无机填料的凝聚体(硬饼)的存在

[0316] ×:能够确认无机填料的凝聚体(硬饼)的存在

[0317] 【表1】

		实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15		
[0318]	配合 [g]	碳酸钙	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
		DINP	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
		DETDA	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
		减粘剂	正己醚									
			矿物油精									
			减粘剂A	0.3	0.22	0.3	0.22					
		分散稳定化剂A	0.1	0.08								
		分散稳定化剂B			0.1	0.08						
		分散稳定化剂C					0.3					
		分散稳定化剂D						0.3	1.0			
		分散稳定化剂E								0.3		
分散稳定化剂F										1.0		
粘度 [mPa·s]		1,200	1,100	1,200	1,100	1,000	1,270	1,400	1,810	1,950		
储存稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○		

[0319] 【表2】

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5		
[0320]	配合 [g]	碳酸钙	60	60	60	60	60	
		DINP	33	33	33	33	33	
		DETDA	7	7	7	7	7	
		减粘剂	正己醚		0.3			
			矿物油精			0.3		
			减粘剂A				0.3	1.0
		分散稳定化剂A						
		分散稳定化剂B						
		分散稳定化剂C						
		分散稳定化剂D						
		分散稳定化剂E						
分散稳定化剂F								
粘度 [mPa·s]		>5,120	>5,120	>5,120	900	1080		
储存稳定性		○	○	○	×	×		

[0321] 根据实施例7-10和比较例4-5的评价结果可知,在使用了本发明的无机填料分散稳定化剂和减粘剂这两者的糊剂中,虽然粘度稍微上升,但储存稳定性显著改善。另外,根据实施例11-15和比较例1-3的评价结果可知,本发明的无机填料分散剂稳定化剂不仅能够充分显示出储存稳定化效果,还能够充分显示出减粘效果。

[0322] (实施例16-18和比较例6-8:含碳酸钙的树脂组合物的制备和评价)

[0323] 将作为无机填料的碳酸钙(重质碳酸钙,丸尾钙株式会社制“Super S”)、作为粘结剂树脂的聚乙烯(宇部兴产株式会社制“UMERIT 2040F”)、分散稳定化剂和减粘剂以表3所示的比例配合,投入到分批式混炼机(东洋精机制作所制“Labo Plastomill 4C150”)中,以设定温度170℃、叶片转速50r/min、混炼时间10分钟进行熔融混炼,制备含无机填料的树脂组合物。

[0324] 对制备含无机填料的树脂组合物时的熔融混炼的扭矩值和内部温度进行评价。将结果示于表3。需要说明的是,扭矩值和内部温度是读取混炼时间8分钟时的上述混炼机的显示值而得到的值。

[0325] 【表3】

		实施例16	实施例17	实施例18	比较例6	比较例7	比较例8	
[0326]	配合 [g]	碳酸钙	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	
		聚乙烯	36	36	36	36	36	
		减粘剂	硬脂酸钙				0.72	
			氢化蓖麻油					0.72
			减粘剂A					0.72
		分散稳定化剂A	0.72					
		分散稳定化剂C		0.72				
		分散稳定化剂D			0.72			
扭矩值 [N·m]	10	11	9	15	14	14		
内部温度 [℃]	173	174	172	177	175	177		

[0327] 根据实施例16-18和比较例6-8的评价结果可知,包含本发明的无机填料分散稳定化剂的树脂组合物的扭矩值降低,且温度上升得到抑制,树脂组合物因本发明的无机填料分散剂稳定化剂而减粘。

[0328] (实施例19和比较例9-10:含滑石的树脂组合物的制备和评价)

[0329] 将作为无机填料的滑石(富士滑石工业株式会社制“RL217”)10.8g、作为粘结剂树脂的聚丙烯(聚丙烯的均聚物,株式会社Prime Polymer制“J106G”)36g、分散稳定化剂和减粘剂以表4所示的比例配合,投入到分批式混炼机(东洋精机制作所制“Labo Plastomill 4C150”)中,以设定温度170℃、叶片转速50r/min,混炼时间10分钟进行熔融混炼,制备树脂组合物。

[0330] 评价熔融混炼时的扭矩值和内部温度。将结果示于表4。

[0331] 需要说明的是,扭矩值和内部温度是读取混炼8分钟后的上述混炼机的显示值而得到的值。

[0332] 【表4】

		实施例19	比较例9	比较例10	
[0333]	配合 [g]	滑石	10.8	10.8	10.8
		聚丙烯	36	36	36
		减粘剂A			0.72
		分散稳定化剂A	0.72		
扭矩值 [N·m]	7.0	8.0	7.7		
内部温度 [℃]	173	174	174		

[0334] 根据实施例19和比较例9-10的评价结果可知,包含本发明的无机填料分散稳定化剂的树脂组合物扭矩值降低,且温度上升得到抑制,树脂组合物因本发明的无机填料分散剂稳定化剂而减粘。

[0335] (实施例20:分散稳定化剂G的合成)

[0336] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积5升的四口烧瓶中投入1,3-丁二醇1634g、新戊二醇210g、己二酸2338g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.125g、在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220℃,由此进行合计16小时缩合反应。反应后,在125℃下投入马来酸酐373g,使反应结束,得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂G(酸值55,羟值53,数均分子量1190)。

[0337] (实施例21:分散稳定化剂H的合成)

[0338] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积5升的四口烧瓶中投入1,3-丁二醇1394g、新戊二醇179g、癸二酸2629g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.126g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220℃,由此进行合计17小时缩合反应。反应后,在125℃下投入马来酸酐387g,使反应结束,得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂H(酸值56,羟值43,数均分子量1550)。

[0339] (实施例22:分散稳定化剂I的合成)

[0340] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积3升的四口烧瓶中投入3-甲基-1,5-戊二醇1214g、癸二酸966g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.07g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220℃,由此进行合计12小时缩合反应。反应后,在125℃下投入马来酸酐271g,使反应结束,得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂I(酸值65,羟值35,数均分子量1540)。

[0341] (实施例23:分散稳定化剂J的合成)

[0342] 在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积3升的四口烧瓶中投入3-甲基-1,5-戊二醇473g、癸二酸850g、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.04g,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至220,由此进行合计13小时缩合反应,得到包含在两末端具有羧基的聚酯的分散稳定化剂J(酸值22,羟值1,数均分子量4320)。

[0343] (实施例24-27:含碳酸钙的组合物的制备和评价)

[0344] 将作为无机填料的碳酸钙(重质碳酸钙,丸尾钙株式会社制“Super S”)、作为增塑剂的DINP(邻苯二甲酸二异壬酯)、作为活性氢化合物的DETDA(二乙基甲苯二胺)、分散稳定化剂和减粘剂以表5所示的比例配合,用行星搅拌装置(THINKY ARV-310)以1000rpm和0.2Pa搅拌2分钟,得到糊状的含无机填料的组合物。

[0345] 对于所得到的糊剂,按照与上述相同的方法评价粘度和储存稳定性。将结果示于表5。

[0346] 【表5】

		实施例24	实施例25	实施例26	实施例27		
[0347]	配合 [g]	碳酸钙	60	60	60	60	
		DINP	33	33	33	33	
		DETDA	7	7	7	7	
		减粘剂	正己醚				
			矿物油精				
			减粘剂A				
		分散稳定化剂 G	0.3				
		分散稳定化剂 H		0.3			
		分散稳定化剂 I			0.3		
		分散稳定化剂 J				0.3	
粘度 [mPa·s]		2,300	1,220	840	2,400		
储存稳定性		○	○	○	○		

[0348] (实施例28-30和比较例11-16:含氧化铝的组合物的制备和评价)

[0349] 将作为无机填料的氧化铝(高纯度氧化铝,住友化学株式会社制“AKP-3000”)、作为粘结剂树脂的脂环型环氧树脂(株式会社Daicel制“Celloxide 2021P”)或双酚A型环氧树脂(DIC株式会社制“EPICLON 850-S”)、分散稳定化剂和减粘剂以表6所示的比例配合,利用行星搅拌装置(THINKY ARV-310)以1000rpm和0.2Pa搅拌2分钟,得到含无机填料的组合物。

[0350] 对于所得到的组合物,利用下述所示的方法评价流动性和复数粘度,以及利用与上述相同的方法评价储存稳定性。将结果示于表6和表7。

[0351] [复数粘度]

[0352] 对于所得到的组合物,使用MCR-302(株式会社Anton Paar公司制),利用动态粘弹性测定法进行频率依赖测定。具体而言,使用平行板(直径:20mm),测定温度设为25°C,剪切应变设为0.01%,角频率设为0.1~100rad/s的范围,求出角频率1rad/s时的复数粘度。

[0353] [流动性的评价]

[0354] 用滴管将所得到的组合物约0.2g滴加到水平的玻璃基板上。滴加后,使玻璃基板相对于水平以倾斜角成为80°的方式倾斜,将玻璃基板上的组合物从玻璃基板流动的情况评价为“○”,将不从玻璃基板流动而停留的情况评价为“×”。评价在25°C下进行。

[0355] 【表6】

		实施例28	实施例29	比较例11	比较例12	比较例13	
[0356]	配合 [g]	氧化铝	60	60	60	60	60
		脂环型环氧树脂	40	40	40	40	40
	减粘剂	正己醚				1	
		减粘剂A					1
	分散稳定化剂 F		1				
	分散稳定化剂 H			1			
流动性		○	○	×	×	×	
复数粘度 [Pa·s]		420	30	5214000	2683800	77630	
储存稳定性		○	○	○	○	○	

[0357] 【表7】

		实施例30	比较例14	比较例15	比较例16	
[0358]	配合 [g]	氧化铝	60	60	60	60
		双酚A型环氧树脂	40	40	40	40
	减粘剂	正己醚			1	
		减粘剂A				1
	分散稳定化剂 F		1			
流动性		○	×	×	×	
复数粘度 [Pa·s]		80	546300	1550	680940	
储存稳定性		○	○	○	○	

[0359] 根据表6和表7的结果可知,减粘剂A在含有环氧树脂的组合物中无法显示出减粘效果。

[0360] (实施例31-32和比较例17-19:含氧化铝的组合物的制备和评价)

[0361] 将作为无机填料的氧化铝(高纯度氧化铝,住友化学株式会社制“AKP-3000”)、丙酮、分散稳定化剂和减粘剂以表8所示的比例配合,利用行星搅拌装置(THINKY ARV-310)以1000rpm和0.2Pa搅拌2分钟,得到含无机填料的组合物。

[0362] 对于所得到的组合物,利用下述所示的方法评价流动性和储存稳定性。将结果示于表8。

[0363] [流动性的评价]

[0364] 用滴管将所得到的组合物约0.2g滴加到水平的玻璃基板上。滴加后,使玻璃基板相对于水平以倾斜角成为80°的方式倾斜,将玻璃基板上的组合物从玻璃基板流动的情况评价为“○”,将不从玻璃基板流动而停留的情况评价为“×”。评价在25°C下进行。

[0365] [储存稳定性的评价]

[0366] 将所得到的组合物12g保存在50cc玻璃瓶中,在恒温机中以25°C放置2周。

[0367] 通过目视和触感确认放置后的组合物,按照下述基准进行评价。

[0368] ○:无法确认到无机填料的凝聚体(硬饼)的存在

[0369] ×:能够确认到无机填料的凝聚体(硬饼)的存在

[0370] 【表8】

[0371]

		实施例31	实施例32	比较例17	比较例18	比较例19	
配合 [g]	氧化铝	60	60	60	60	60	
	丙酮	40	40	40	40	40	
	减粘剂	正己醚				1	
		减粘剂 A					1
	分散稳定化剂 F	1					
	分散稳定化剂 H		1				
流动性		○	○	×	×	×	
储存稳定性		○	○	○	○	○	

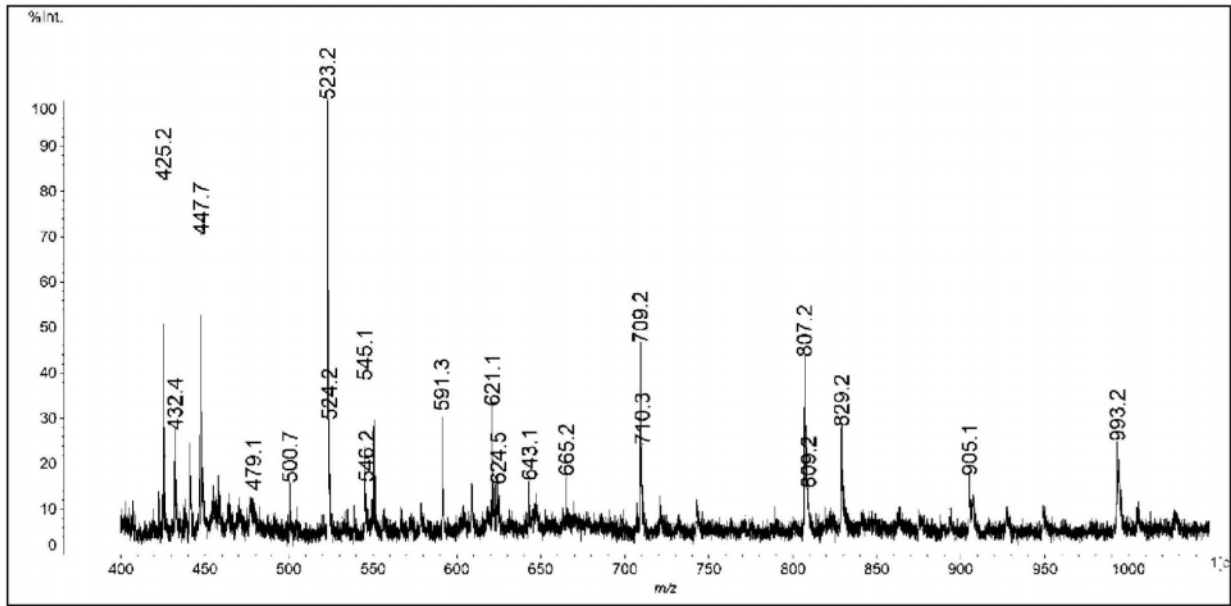


图1