

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5386870号
(P5386870)

(45) 発行日 平成26年1月15日 (2014. 1. 15)

(24) 登録日 平成25年10月18日 (2013. 10. 18)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 63/60 (2006. 01) C O 8 G 63/60
C O 8 G 63/91 (2006. 01) C O 8 G 63/91
C O 8 L 67/00 (2006. 01) C O 8 L 67/00

請求項の数 14 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2008-186846 (P2008-186846)
 (22) 出願日 平成20年7月18日 (2008. 7. 18)
 (65) 公開番号 特開2009-41009 (P2009-41009A)
 (43) 公開日 平成21年2月26日 (2009. 2. 26)
 審査請求日 平成23年7月14日 (2011. 7. 14)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-186985 (P2007-186985)
 (32) 優先日 平成19年7月18日 (2007. 7. 18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 横江 牧人
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 濱口 美都繁
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内

審査官 米村 耕一

最終頁に続く

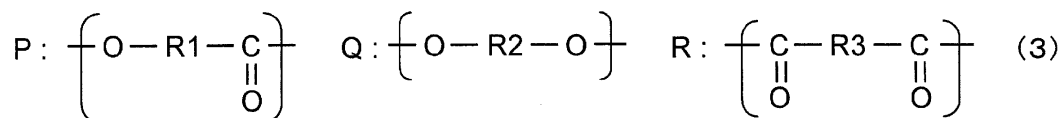
(54) 【発明の名称】 樹状ポリエステル、その製造方法および熱可塑性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

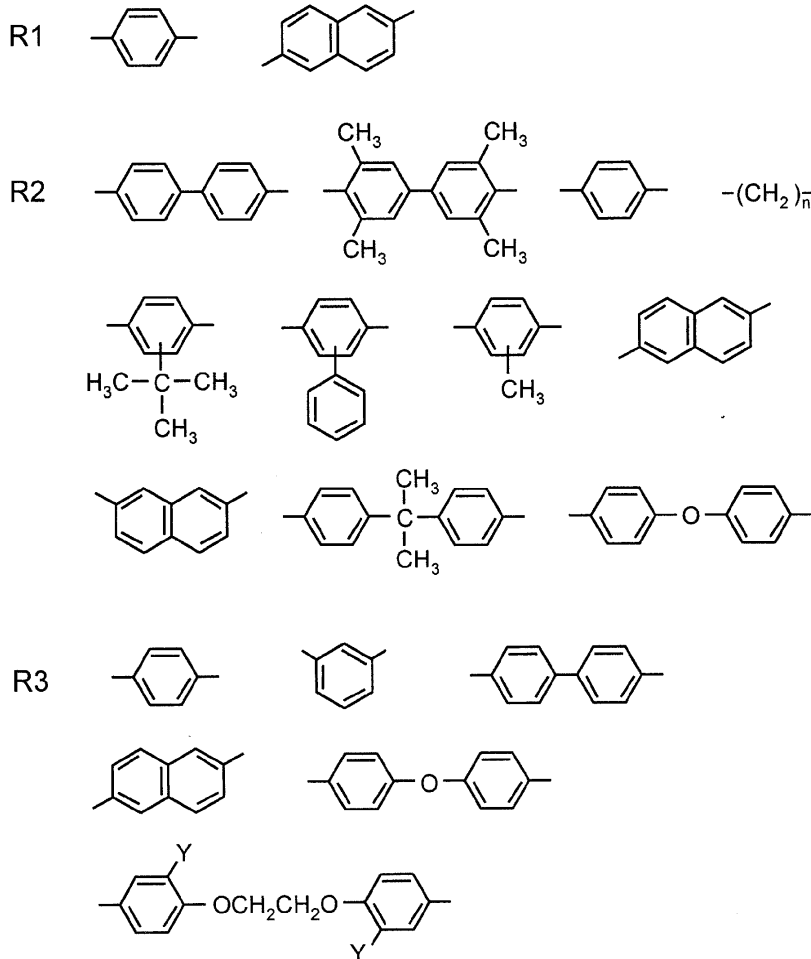
芳香族オキシカルボニル単位 (P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位 (Q)、芳香族ジカルボニル単位 (R) および 3 官能の芳香族有機残基 (B) を含み、芳香族オキシカルボニル単位 (P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位 (Q)、および、芳香族ジカルボニル単位 (R) が、それぞれ下式 (3) で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位であり、かつ、上記 P、Q、R、および B の含有量の合計に対して B の含有量が 7.5 ~ 50 モル% の範囲にあり、構造単位 P、Q および R の平均モル含有量をそれぞれ p、q および r としたときに、 p/q が 5/95 以上、かつ、 p/r が 5/95 以上であり、さらにカルボン酸反応性単官能化合物残基を含有し、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熔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】



10

20

(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。)

30

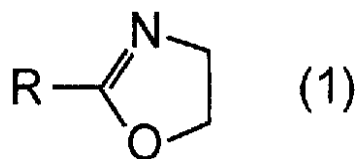
【請求項 2】

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 種の化合物である請求項 1 に記載の樹状ポリエステル。

【請求項 3】

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 2 に記載の樹状ポリエステル。

【化 1】



40

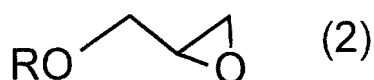
(ここで、R は炭素数 4 以下のアルキル基およびフェニル基から選ばれるいずれかである。)

【請求項 4】

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 2 に記載の樹状ポリエステル。

50

【化 2】



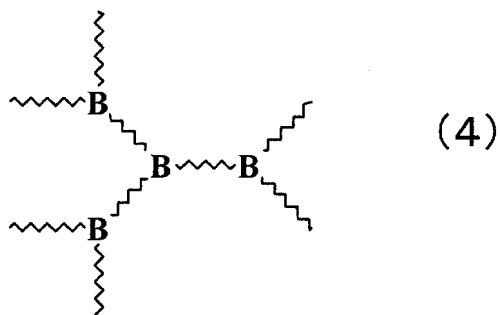
(ここで、Rは炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルキルカルボニル基、フェニル基およびベンゾイル基から選ばれるいずれかである。)

【請求項 5】

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

10

【化 5】



20

(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。)

【請求項 6】

樹状ポリエステルの数平均分子量が1000～5000である請求項1～5のいずれかに記載の樹状ポリエステル。

【請求項 7】

請求項1～6のいず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。

30

【請求項 8】

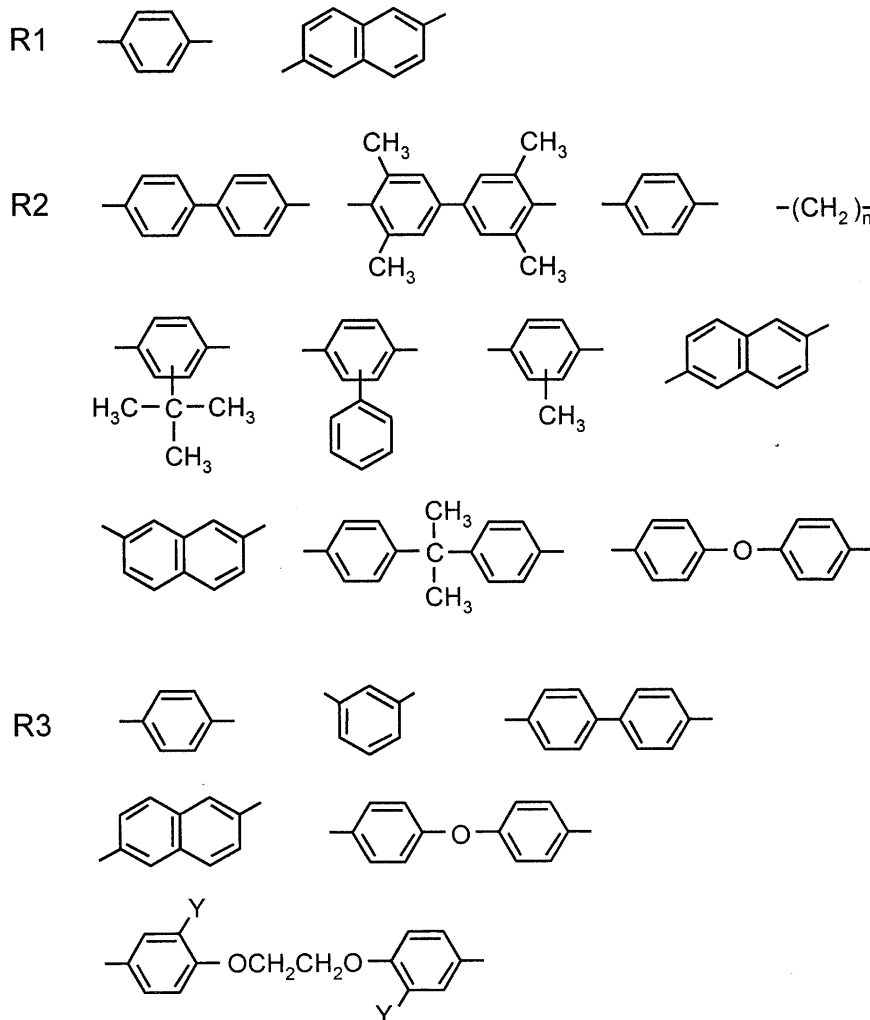
熱可塑性樹脂100重量部に対して樹状ポリエステル0.01～99重量部を含む請求項7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

下式R1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R2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R3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7または8のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

40

【化 6】



10

20

30

(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 10】

請求項 7 または 8 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 11】

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) (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) 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、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 以上である)、および 3 官能の芳香族有機残基 (B) を含む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₂の製造方法であって、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 モル % 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹状ポリエステル₂の製造方法。

40

【請求項 12】

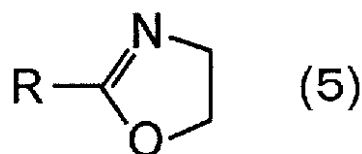
前記カルボン酸反応性単官能化合物が、オルトエステル、エポキシド、オキサゾリン、およびイソシアネートから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 11 に記載の樹状ポリエステル₂の製造方法。

【請求項 13】

50

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12に記載の樹状ポリエステル製造方法。

【化7】



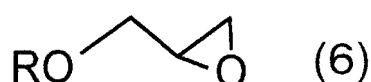
10

(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14】

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12に記載の樹状ポリエステル製造方法。

【化8】



20

(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。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、滞留安定性、耐加水分解性および分散性に優れ、熔融液晶性を示す樹状ポリエステルであり、熱可塑性樹脂に配合することにより熱可塑性樹脂の流動性を改良し、薄肉軽量化が可能になるなどの効果を付与することができる樹状ポリエステルに関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

近年、プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマーが数多く開発され市場に供されているが、中でも分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶性ポリエステルなどの液晶性ポリマーが優れた成形性と機械的性質を有する点で注目され、電気・電子部品用途を中心とした射出成形品用途で需要が拡大している。

【0003】

しかし、液晶性ポリマーはその異方性の大きさがしばしば問題となり、単独で使用する場合にも、他の熱可塑性樹脂と配合して使用する場合にも、その非常に大きな異方性が成形品の使用や設計の限界を与えてしまい、使用が制限されることがあった。

40

【0004】

そこで、異方性の低減を目指して、液晶性ポリエステルに3官能や4官能の化合物を共重合や混練により配合して、分岐を導入することが検討されている。(特許文献1参照)。

【0005】

また、ウェルド強度や成形加工性のバランスを目指して同様の分岐構造を導入することが検討されている(特許文献2、3、4参照)。

【0006】

また、樹状構造を有するポリアミドが検討され、またこれらを熱可塑性樹脂に配合する

50

ことによる流動性の改良が検討されている（特許文献 4、5 参照）。

【0007】

特許文献 1 では、少量の分岐構造を導入することにより、流動異方性が改善されることが記載されているが、液晶性樹脂に架橋点を導入すると、液晶性樹脂の規則構造が破壊されるため、1～3%の少量添加ではほとんど効果がなく、6%の添加では機械特性が低下しており、架橋点が液晶構造を乱しており、効果は十分にバランスがとれたものとは言えない。

【0008】

特許文献 2 では、液晶性樹脂に 3、4 官能の構造単位を共重合して、高重合度化を検討しており、確かに機械物性やウェルド強度が向上しているが、架橋しないものに対して、同等の分子量であっても熔融粘度が大きくなっており、流動性については改良されていない。

10

【0009】

特許文献 3 では、液晶性樹脂に、4 分岐構造のポリエステルオリゴマーを配合し、離型性が改良され、機械物性などのバランスも良好であるが、この分岐構造のポリエステルオリゴマーと液晶性樹脂とは積極的に反応しているものではなく、添加量を上げると、分解ガスにより、性能が低下することからも、分岐構造を液晶性樹脂に与える観点からは充分ではない。

【0010】

特許文献 4 では、液晶性樹脂に 3 官能の構造単位を共重合し、さらにその分子末端を特定の低分子化合物によって封鎖することにより高い耐湿性を獲得せしめ、電子部品封止用樹脂組成物として用いることができることが開示されているが、3 官能の構造単位が全体の 1 モル%以上では加工性が低下し、流動性についての改良はされていない。

20

【0011】

特許文献 5、6 では、ヘテロ原子を分岐点とする樹状高分子が検討されているが、ヘテロ分岐点を持つ場合には、熱安定性が充分でなく十分な性能なものは得られない。

【0012】

また非特許文献 1 には液晶性ポリエステルに 4 官能性化合物を共重合して液晶性の樹状高分子を合成することが例示されているが、4 官能性化合物を導入することによって液晶相の安定性が低下しており、また分岐構造を付与することにより機械的強度が低下するため、十分な性能は得られない。

30

【0013】

また、3 官能や 4 官能の化合物を共重合や混練により配合して、分岐を導入した液晶性ポリエステルは、単一分子内に多量の末端官能基を有することから、他の熱可塑性樹脂や充填剤、または添加剤等とからなる組成物とした場合、液晶ポリエステル由来の末端官能基が他の熱可塑性樹脂や充填剤、添加剤などと反応し、流動性などの効果が十分に発揮されない問題点があった。

【0014】

そこで、分岐構造を導入した液晶ポリエステルの末端官能基を、単官能性反応剤と反応せしめ、分子末端を不活性化する方法が開発されており、例えば、特許文献 4 や特許文献 7 に開示されている。

40

【特許文献 1】特公平 5 - 38007 号公報（第 1、2 頁）

【特許文献 2】特開平 3 - 275715 号公報（第 1 頁）

【特許文献 3】特開平 6 - 340797 号公報（第 1 頁）

【特許文献 4】特開平 5 - 93051 号公報（第 1 頁）

【特許文献 5】特表 2005 - 513186 号公報（第 1 頁）

【特許文献 6】特開 2000 - 264965 号公報（第 1 頁）

【特許文献 7】特開 2007 - 146123 号公報（第 1 頁、第 14～19 頁）

【非特許文献 1】Macromolecular Chemistry and Physics 200, 1784-1791 (2000)

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、液晶性樹脂の特性でもあり、また問題となる特性でもある異方性を改良しつつ、熱可塑性樹脂に配合することにより熱可塑性樹脂の流動性を改良することができ、かつ滞留安定性や耐加水分解性に優れる樹状ポリエステルを提供することを課題とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明の樹状ポリエステルは、熔融液晶性を有しながらも異方性が小さく、熱可塑性樹脂に配合することで、熱可塑性樹脂の流動性や剛性などを著しく向上することができる。また分散性に優れるため、透明性を必要とされる熱可塑性樹脂に配合した場合、透明性を保ったまま上記の特性を向上することが可能である。

10

【0017】

本発明の樹状ポリエステルの配合した熱可塑性樹脂組成物は、通常の射出成形、押出成形、プレス成形などの成形方法によって、優れた表面外観（色調、透明性）および機械的性質、耐熱性、難燃性を有する成形品、シート、パイプ、フィルム、繊維などに加工することが可能である。なかでも、薄肉部を有する巨大成形品やガスバリア性を有する燃料タンクなどに有用である。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、多分岐ポリエステルの末端構造を精密に制御する事により、液晶性と安定性および熱可塑性樹脂配合時の顕著な物性向上効果を具備したこれまでにない樹状ポリエステルが得られることを見だし、本発明に到達したものである。

20

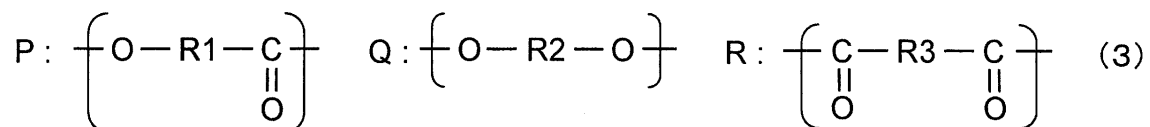
【0019】

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、さらにカルボン酸反応性単官能化合物残基を含有し、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熔融液晶性を示す樹状ポリエステル、

30

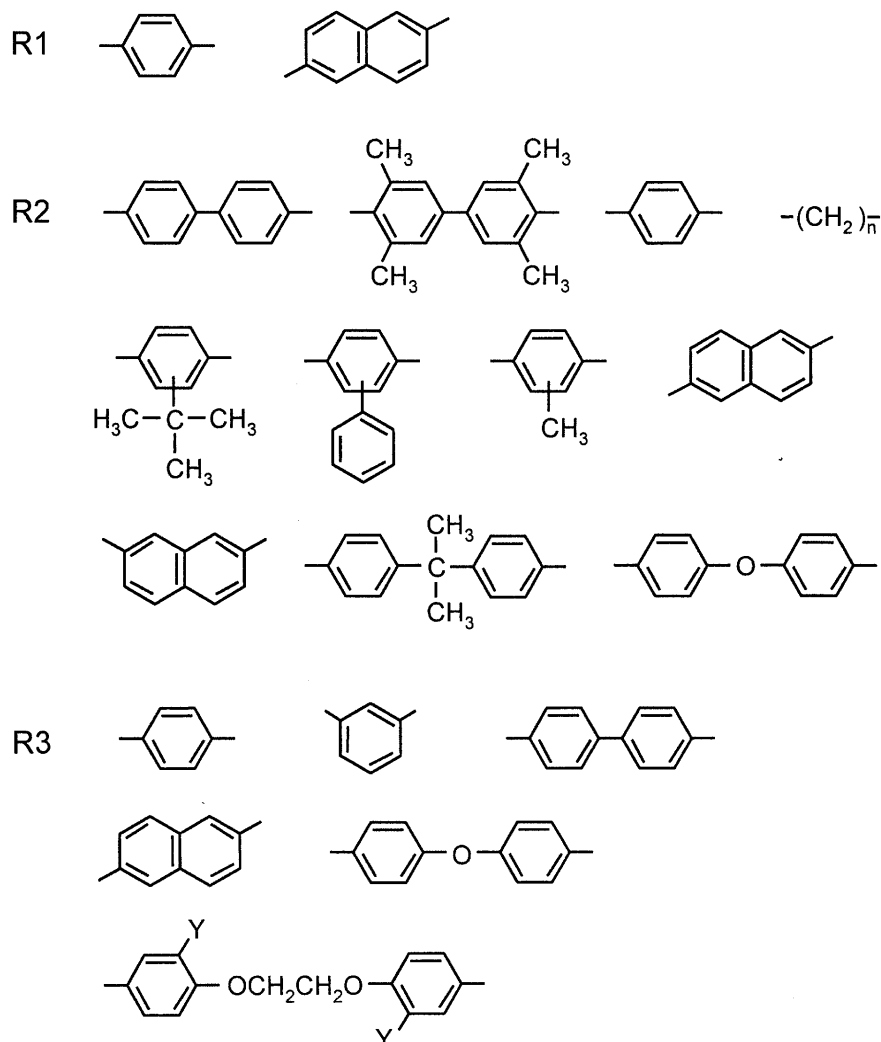
【化3】



40

(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】



10

20

30

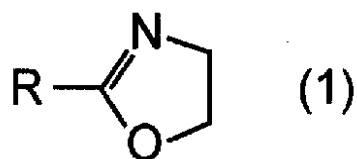
(ただし、式中 Y は、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも 1 種である。式中 n は 2 ~ 8 の整数である)

(2) 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 (1) に記載の樹状ポリエステル、

(3) 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 (2) に記載の樹状ポリエステル、

【 0 0 2 0 】

【化 1】



40

【 0 0 2 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)

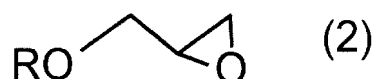
(4) 前記エポキシド化合物が、下式 (2) で表される化合物である (2) に記載の樹状

50

ポリエステル、

【 0 0 2 2 】

【 化 2 】



【 0 0 2 3 】

10

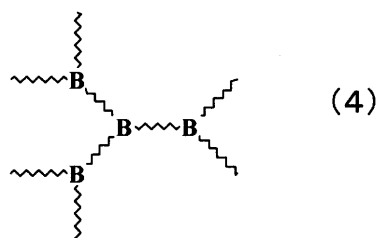
(ここで、Rは炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルキルカルボニル基、フェニル基およびベンゾイル基から選ばれるいずれかである)

【 0 0 2 7 】

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

【 0 0 2 8 】

【 化 5 】



20

【 0 0 2 9 】

(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)

(6)樹状ポリエステルの数平均分子量が1000~5000である(1)~(5)のいずれかに記載の樹状ポリエステル、

30

(7)(1)~(6)のいずれかに記載の樹状ポリエステルの熱可塑性樹脂組成物、

(8)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

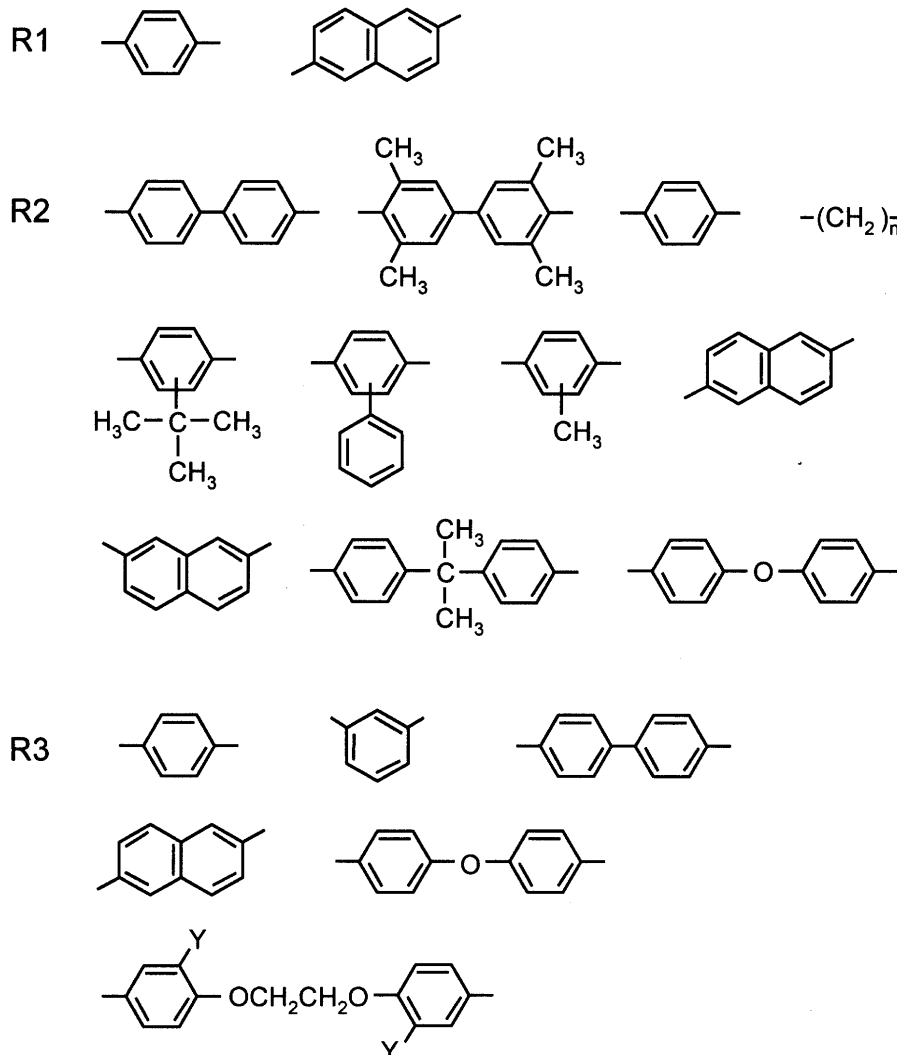
(7)に記載の熱可塑性樹脂組成物、

(9)下式R1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R2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R3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(7)または(8)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法、

40

【 0 0 3 0 】

【化 6】



10

20

30

【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)

(10) (7) または (8) 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、
 (11) 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) (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) 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、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 以上である)、および 3 官能の芳香族有機残基 (B) を含む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、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 モル % 以上である、(1) ~ (6) のいずれかに記載の樹状ポリエステルの製造方法、

40

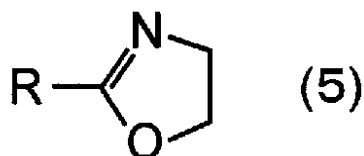
(12) 前記カルボン酸反応性単官能化合物が、オルトエステル、エポキシド、オキサゾリン、およびイソシアネートから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である (11) に記載の樹状ポリエステルの製造方法、

(13) 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 (12) に記載の樹状ポリエステルの製造方法、

【0032】

50

【化 7】



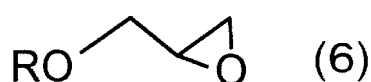
【 0 0 3 3 】

(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。)

(14) 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(12)に記載の樹状ポリエステルの製造方法、

【 0 0 3 4 】

【化 8】



【 0 0 3 5 】

(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)を提供するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 6 】

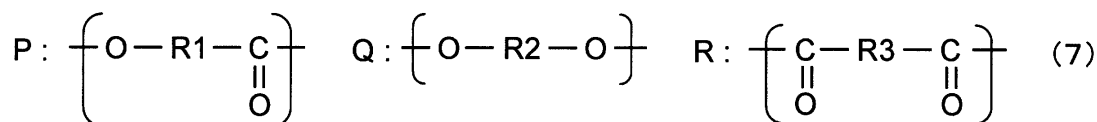
本発明の樹状ポリエステルは、芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、および、芳香族ジカルボニル単位(R)から選ばれる少なくとも1種の構造単位と3官能の有機残基(B)とを含み、かつ、上記P、Q、RおよびBの含有量の合計に対してBの含有量が7.5~50モル%の範囲にあり、末端のカルボン酸基量が 1×10^{-4} 当量/g以下である樹状ポリエステルである。

【 0 0 3 7 】

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。

【 0 0 3 8 】

【化 9】



【 0 0 3 9 】

ここで、R1およびR3は、それぞれ芳香族残基である。R2は、芳香族残基または脂肪族残基である。R1、R2、およびR3は、それぞれ複数の構造単位を含んでも良い。

【 0 0 4 0 】

上記の芳香族残基としては、置換または非置換のフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基などが挙げられ、脂肪族残基としてはエチレン、プロピレン、ブチレンなどが挙

【 0 0 4 1 】

【化 1 0】



【 0 0 4 2 】

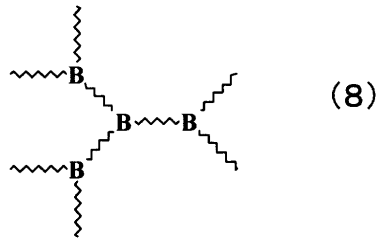
ただし、式中 Y は、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも 1 種である。式中 n は 2 ~ 8 の整数である。ここで好ましいアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 が好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明の樹状ポリエステルは、３官能の有機残基（Ｂ）が、互いにエステル結合および／またはアミド結合により直接、あるいは、枝構造部分Ｐ、ＱまたはＲを介して結合した、３分岐の分岐構造を基本骨格としている。分岐構造は、３分岐など単一の基本骨格で形成されていてもよいし、３分岐と４分岐、３分岐と５分岐など複数の基本骨格が共存していてもよい。ポリマーの全てが該基本骨格からなる必要はなく、たとえば末端封鎖のために末端に他の構造が含まれても良い。また、樹状ポリエステル中には、Ｂの３つの官能基が全て反応している構造、２つだけが反応している構造、および１つだけが反応している構造が混在していてもよい。好ましくはＢの３つの官能基が全て反応した構造が、Ｂ全体に対して１５モル％以上であることが好ましく、より好ましくは２０モル％以上であり、さらに好ましくは３０モル％以上である。Ｂは３官能化合物の有機残基であることが好ましい。上記３分岐の基本骨格を模式的に示すと、下式（８）で示される。

【 0 0 4 4 】

【化 1 1】



【 0 0 4 5 】

10

3 官能の有機残基 (B) の含有量は、上記 P、Q、R、および B の含有量の合計に対して 7.5 ~ 50 モル % の範囲である。7.5 モル % より少ない場合、得られたポリエステルは樹状構造に起因する効果を十分に得られず、剪断応答性が低下するため好ましくない。また、熱可塑性樹脂と配合して得られる熱可塑性樹脂組成物の流動性向上効果が低下し、熱可塑性樹脂組成物中での樹状ポリエステル分散径も大きくなるため好ましくない。B の含有量が 50 モル % より多い場合には、剪断応答性の低下や流動性向上効果が低下するため好ましくない。また、ゲル化反応の抑制が困難となるなど製造上好ましくない。

【 0 0 4 6 】

B の含有量は、好ましくは 10 ~ 40 モル % であり、さらに好ましくは 15 ~ 35 モル % である。このとき高い剪断応答性と、熱可塑性樹脂に配合した際の流動性向上効果や樹状ポリエステルの分散径が小さくなる。

20

【 0 0 4 7 】

ここで、B の含有量は樹状ポリエステルの枝構造および分岐構造を構成する構造単位に対しての値であり、末端構造を構成する残基は含まない。ここで、枝構造とは、樹状ポリエステル中での P、Q、R のいずれかを含有してなる直鎖ポリエステル構造を意味しており、分岐構造とは、B 由来の構造を意味している。

【 0 0 4 8 】

本発明の樹状ポリエステルは、分子末端に存在するカルボン酸基の量が 1×10^{-4} 当量 / g 以下である必要がある。このとき、樹状ポリエステルの加熱滞留時における安定性が向上し、カルボン酸の自己酸触媒効果による加水分解が抑制できる。また、他の熱可塑性樹脂や充填剤と配合し、熱可塑性樹脂組成物とした際に、熱可塑性樹脂組成物中での樹状ポリエステルの分散径が小さくなり、流動性や透明性および剛性などの特性の向上効果が顕著に現れる。カルボン酸基量がこれより多いと、樹状ポリエステルの加水分解性や熱分解性が抑制されず、さらに他の熱可塑性樹脂や充填剤と混練した際に、末端カルボン酸基との反応を誘発し、熱可塑性樹脂の分子量低下や強度の低下、充填剤の分解を招くため好ましくない。

30

【 0 0 4 9 】

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 0.5 g を o - クロロフェノールまたは o - クレゾール 10 mL に 90 に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 (0.04 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の末端カルボン酸基量を計算できる。

40

【 0 0 5 0 】

本発明の樹状ポリエステルの分子末端カルボン酸基量は、カルボン酸反応性単官能化合物を反応せしめることにより低下させることが可能である。ここで、カルボン酸反応性単官能化合物とは、常温または加熱時にカルボン酸と反応し、エステル、アミド、ウレタン、ウレア結合を形成しうる官能基を分子内に 1 つ有する化合物をいう。樹状ポリエステルの分子末端に存在するカルボン酸基に、カルボン酸反応性単官能化合物を反応させ、分子末端に単官能化合物を導入することにより、樹状ポリエステルの滞留安定性や耐加水分解

50

性を向上させ、さらに他の熱可塑性樹脂や充填剤と混練した際には、熱可塑性樹脂や充填剤の分解を抑制でき、また樹状ポリエステルの分散性が向上することによって、流動性や物性の改良が期待できる。

【0051】

本発明の樹状ポリエステルに用いることのできるカルボン酸反応性単官能化合物としては、オキサゾリン、エポキシド、オルトエステル、イソシアネート、カルボジイミド、ジアゾ化合物から選ばれる1種類以上の化合物である。カルボン酸との反応性およびハンドリング性の観点から、オキサゾリン、エポキシド、オルトエステル、イソシアネートが好ましく用いることができる。カルボン酸反応性単官能化合物は、単独で使用または2種類以上のカルボン酸反応性単官能化合物を併用しても構わない。

10

【0052】

本発明に用いることのできるカルボン酸反応性単官能化合物のうちオキサゾリン化合物としては、例えば、2-メトキシ-2-オキサゾリン、2-エトキシ-2-オキサゾリン、2-プロポキシ-2-オキサゾリン、2-ブトキシ-2-オキサゾリン、2-ペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘプチルオキシ-2-オキサゾリン、2-オクチルオキシ-2-オキサゾリン、2-デシルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリルオキシ-2-オキサゾリン、2-メタアリルオキシ-2-オキサゾリン、2-フェノキシ-2-オキサゾリン、2-クレジル-2-オキサゾリン、2-p-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、2-ヘキシル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾリン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-イソブチル-2-オキサゾリン、2-sec-ブチル-2-オキサゾリン、2-tert-ブチル-2-オキサゾリン、2-シクロペンチル-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリル-2-オキサゾリン、2-メタアリル-2-オキサゾリン、2-クロチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-ビフェニル-2-オキサゾリンなどが挙げられる。このうち、樹状ポリエステルとの反応性や親和性、および耐熱性の観点から、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-イソブチル-2-オキサゾリン、2-sec-ブチル-2-オキサゾリン、2-tert-ブチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-ビフェニル-2-オキサゾリンが好ましく、特に好ましくは2-フェニル-2-オキサゾリンである。

20

30

【0053】

本発明に用いることのできるカルボン酸反応性単官能化合物のうちエポキシ化合物としては、例えば、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジル-4-メチルフタルイミド、N-グリシジル-4,5-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-3-メチルフタルイミド、N-グリシジル-3,6-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-4-エトキシフタルイミド、N-グリシジル-4-クロルフタルイミド、N-グリシジル-4,5-ジクロルフタルイミド、N-グリシジルスクシンイミド、N-グリシジルヘキサヒドロフタルイミド、N-グリシジлмаレイニイミド、N-グリシジルベンズアミド、N-グリシジル-p-メチルベンズアミド、N-グリシジлнаフトアミド、N-グリシジルステアラミド、o-フェニルフェニルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、3-(2-キセニルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、-クレシルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド

40

50

、オクトイレンオキサイド、酢酸グリシジルエステル、プロピオン酸グリシジルエステル、ブタン酸グリシジルエステル、ペンタン酸グリシジルエステル、ヘキサン酸グリシジルエステル、オクタン酸グリシジルエステル、デカン酸グリシジルエステル、ネオデカン酸グリシジルエステル、安息香酸グリシジルエステルなどが挙げられる。このうち、樹状ポリエステルとの反応性や親和性の観点から、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチルグリシジールエーテル、フェニルグリシジールエーテル、安息香酸グリシジルエステルが好ましく、特に好ましくは安息香酸グリシジルエステルである。

【 0 0 5 4 】

本発明に用いることのできるカルボン酸反応性単官能化合物のうちオルトエステル化合物としては、例えば、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酢酸トリプロピル、オルト酢酸トリブチル、オルト酢酸トリベンジル、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチル、オルト蟻酸トリプロピル、オルト蟻酸トリブチル、オルト蟻酸トリベンジル、オルトプロピオン酸トリメチル、オルトプロピオン酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリプロピル、オルトプロピオン酸トリブチル、オルトプロピオン酸トリベンジル、オルト安息香酸トリメチル、オルト安息香酸トリエチル、オルト安息香酸トリプロピル、オルト安息香酸トリブチル、オルト安息香酸トリベンジルなどが挙げられる。このうち、樹状ポリエステルとの反応性や親和性およびハンドリング性の観点から、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチルが好ましく、特に好ましくはオルト酢酸トリメチルまたはオルト酢酸トリエチルである。

【 0 0 5 5 】

本発明に用いることのできるカルボン酸反応性単官能化合物のうちイソシアネート化合物としては、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、ヘプチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ノニルイソシアネート、デシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、p - クロロフェニルイソシアネート、p - ニトロフェニルイソシアネート、2 - クロロエチルイソシアネート、ステアロイルイソシアネート、p - トルオルスルフォニルイソシアネートが挙げられる。このうち、樹状ポリエステルとの反応性や親和性の観点から、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネートが好ましく、特に好ましくはフェニルイソシアネートである。

【 0 0 5 6 】

本発明に用いることのできるカルボン酸反応性単官能化合物のうちジアゾ化合物としては、例えば、ジアゾメタン、ジアゾエタン、ジアゾプロパン、ジアゾブタン、トリメチルシリルジアゾメタンが挙げられる。このうち、樹状ポリエステルとの反応性や親和性の観点から、ジアゾメタンおよびトリメチルシリルジアゾメタンが好ましく用いられる。

【 0 0 5 7 】

理論的には、上記カルボン酸末端の封鎖に用いるカルボン酸反応性単官能化合物を、封鎖したい末端基に相当する量添加することで末端封鎖が可能である。封鎖したい末端基相当量に対して、末端封鎖に用いる有機化合物を、1 . 0 0 5 倍当量以上用いることが好ましく、より好ましくは1 . 0 0 8 倍当量以上である。また、末端封鎖に用いる有機化合物の添加量は2 . 5 倍当量以下であることが好ましい。末端封鎖に用いる化合物の添加量が少なすぎると、末端封鎖が充分ではない。一方、添加量が多すぎると、過剰に添加した化合物が系中に残存して、ガスを発生したりするため好ましくない。

【 0 0 5 8 】

本発明の樹状ポリエステルは、熔融液晶性を示すことが好ましい。ここで熔融液晶性を示すとは、室温から昇温していった際に、ある温度域で液晶状態を示すことである。液晶状態とは、剪断下において光学的異方性を示す状態である。

【 0 0 5 9 】

熔融液晶性を示すために、基本骨格は、下式(9)で示されるように、有機残基(B)

10

20

30

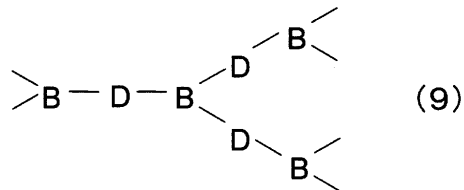
40

50

が、枝構造部分 P、Q または R により構成される構造単位 D を介して結合していることが好ましい。

【0060】

【化12】



10

【0061】

3 官能の有機残基 B としては、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基を含有する化合物の残基であることが好ましく、例えば、フロログルシノール、トリメシン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、 α -レゾルシル酸、4-ヒドロキシ-1,2-ベンゼンジカルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸などの残基が好ましく、さらに好ましくは、トリメシン酸、 α -レゾルシル酸の残基であり、最も好ましくはトリメシン酸の残基である。

【0062】

20

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。

【0063】

p と q の比率および p と r の比率 (p/q、p/r) は、いずれも 5/95 ~ 95/5 の範囲が好ましく、より好ましくは 10/90 ~ 90/10 であり、さらに好ましくは 20/80 ~ 80/20 である。この範囲であれば、液晶性が発現しやすく好ましい。p/q および p/r の比率を 95/5 以下とすることで、樹状ポリエステルの融点を適当な範囲とすることができるため好ましい。また、p/q および p/r を 5/95 以上とすることで樹状ポリエステルの熔融液晶性を発現することができるため好ましい。

30

【0064】

前記一般式 (3) において、R1 は芳香族オキシカルボニル単位由来の構造単位であり、具体例としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成した構造単位などが挙げられる。好ましくは p-ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位であり、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸由来の構造単位部併用することも可能である。また本発明の効果を損なわない範囲でグリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸由来の構造単位を含有しても良い。

40

【0065】

R2 は芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位由来の構造単位であり、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、t-ブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4

50

- ブタンジオールなど由来の構造単位が挙げられる。好ましくは、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、およびエチレングリコール由来の構造単位であり、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルとハイドロキノンもしくは4, 4' - ジヒドロキシビフェニルとエチレングリコール由来の構造単位が含まれることが液晶性の制御の点から好ましい。

【0066】

R3は芳香族ジカルボニル単位由来の構造単位であり、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸、1, 2 - ビス(フェノキシ)エタン - 4, 4' - ジカルボン酸、1, 2 - ビス(2 - クロロフェノキシ)エタン - 4, 4' - ジカルボン酸および4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸など由来の構造単位が挙げられる。好ましくはテレフタル酸またはイソフタル酸由来の構造単位であり、特に両者を併用した場合に融点調節がしやすく好ましい。セバシン酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸由来の構造単位が一部含まれていてもよい。

【0067】

本発明の樹状ポリエステルの枝構造部分は、主としてポリエステル骨格からなることが好ましいが、カーボネート構造やアミド構造、ウレタン構造などを、特性に大きな影響を与えない程度に導入することも可能である。中でもアミド構造を導入することが好ましい。このような別の結合を導入することで、多種多様な熱可塑性樹脂に対する相溶性を調整することが可能であり、好ましい。アミド結合の導入の方法としては、p - アミノ安息香酸、m - アミノ安息香酸、p - アミノフェノール、m - アミノフェノール、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、テトラメチレンジアミンペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2 - メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、5 - メチルノナメチレンジアミン、m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3 - メチル - 4 - アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、あるいは芳香族のアミン化合物などを共重合することが好ましい。中でもp - アミノフェノールまたはp - アミノ安息香酸の共重合が好ましい。

【0068】

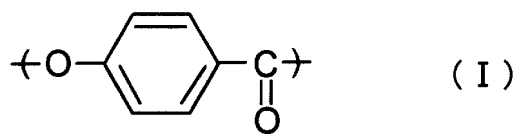
樹状ポリエステルの枝構造部分の具体例としては、p - ヒドロキシ安息香酸および6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸由来の構造単位からなるもの、p - ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸由来の構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル由来の構造単位およびテレフタル酸由来の構造単位からなるもの、p - ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル由来の構造単位、テレフタル酸由来の構造単位およびイソフタル酸由来の構造単位からなるもの、p - ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル由来の構造単位、ハイドロキノン由来の構造単位、テレフタル酸由来の構造単位およびイソフタル酸由来の構造単位からなるもの、p - ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位、エチレングリコール由来の構造単位およびテレフタル酸由来の構造単位からなるもの、p - ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位、エチレングリコール由来の構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル由来の構造単位およびテレフタル酸由来の構造単位からなるもの、p - ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位、ハイドロキノン由来の構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル由来の構造単位、テレフタル酸由来の構造単位および2, 6 - ナフタレンジカルボン酸由来の構造単位からなるもの、p - ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸由来の構造単位、ハイドロキノン由来の構造単位およびテレフタル酸由来の構造単位からなるものなどが挙げられる。

【0069】

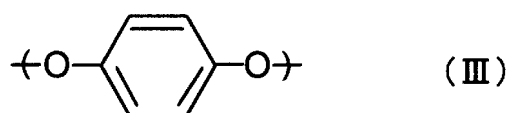
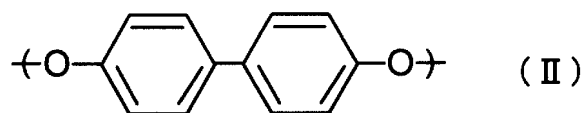
特に好ましいのは、枝構造部分が、下記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) および (VI) から構成されること、もしくは、下記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) および (VI) から構成されることである。

【0070】

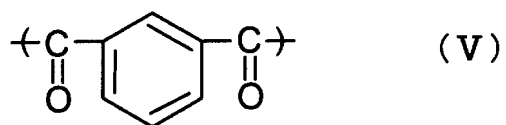
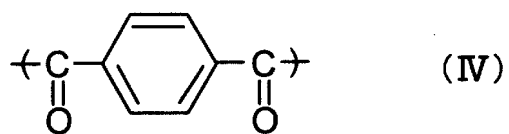
【化13】



10



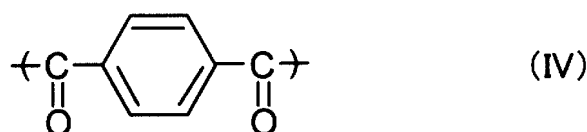
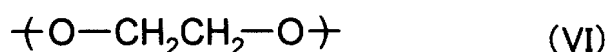
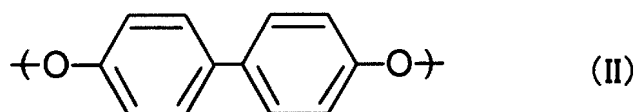
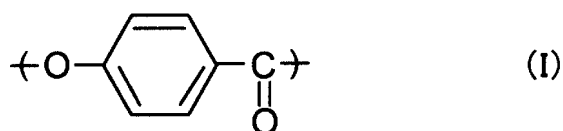
20



30

【0071】

【化 1 4】



10

20

【0072】

枝構造部分が、上記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) および (V) から構成される場合には、構造単位 (I) の含有量 p は、各構造単位の合計 p + q + r に対して 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 45 ~ 60 モル% である。

【0073】

また、構造単位 (II) の含有量 q (II) は、構造単位 (II) および (III) の合計含有量 q に対して 60 ~ 75 モル% が好ましく、より好ましくは 65 ~ 73 モル% である。また、構造単位 (IV) の含有量 r (IV) は、構造単位 (IV) および (V) の合計含有量 r に対して 60 ~ 92 モル% が好ましく、より好ましくは 60 ~ 70 モル%、さらに好ましくは 62 ~ 68 モル% である。

30

【0074】

このような場合には、本発明の効果である、せん断応答性や熱可塑性樹脂への添加効果が顕著に発現するため好ましい。

【0075】

前記のように、構造単位 (II) および (III) の合計含有量 q と (IV) および (V) の合計含有量 r は実質的に等モルであることが好ましいが、いずれかの成分を過剰に加えてもよい。

【0076】

枝構造部分が、上記構造単位 (I)、(II)、(VI) および (IV) から構成される場合には、上記構造単位 (I) の含有量 p は、p + q + r に対して 30 ~ 90 モル% が好ましく、40 ~ 80 モル% がより好ましい。また、構造単位 (VI) の含有量 q (VI) は、(II) と (VI) の合計含有量 q に対して 70 ~ 5 モル% が好ましく、60 ~ 8 モル% がより好ましい。

40

【0077】

また、有機残基 B の含有量は、樹状ポリエステルを構成する全単量体の含有量に対して 7.5 モル% 以上であり、10 モル% 以上がより好ましく、さらに好ましくは 20 モル% 以上である。このような場合に、枝構造部分の連鎖長が、樹状ポリエステルが樹状の形態をとるのに適した長さとなるため好ましい。有機残基 B の含有量の上限としては、50 モル%

50

ル%以下であり、45モル%以下が好ましく、40モル%以下がより好ましい。

【0078】

また本発明の樹状ポリエステルは特性に影響が出ない範囲で、部分的に架橋構造を有していてもよい。

【0079】

本発明において、樹状ポリエステルの製造方法は、前記R1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、R2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R3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る方法であって、該多官能単量体の添加量(モル)が、樹状ポリエステルを構成する全単量体(モル)に対して7.5モル%以上として製造する方法が好ましい。多官能単量体の添加量は、より好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上である。また、添加量の上限としては、50モル%以下が好ましく、より好ましくは33モル%以下である。

10

【0080】

また、上記反応に際して、R1、R2およびR3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をアシル化した後、3官能以上の多官能単量体を反応させる態様も好ましい。また、R1、R2およびR3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アシル化した後、重合反応させる態様も好ましい。

20

【0081】

前記構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)および(V)とトリメシン酸残基から構成される樹状ポリエステルを製造する場合を例に挙げて、好ましい製造方法を説明する。

(1) p-アセトキシ安息香酸、4,4'-ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼン、テレフタル酸およびイソフタル酸から脱酢酸縮重合反応によって液晶性ポリエステルオリゴマーを合成した後、トリメシン酸を加えて脱酢酸重合反応させて製造する方法。

(2) p-アセトキシ安息香酸、4,4'-ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼン、テレフタル酸、イソフタル酸およびトリメシン酸から脱酢酸縮重合反応によって製造する方法。

30

(3) p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンとテレフタル酸およびイソフタル酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって液晶性ポリエステルオリゴマーを合成し、さらにトリメシン酸を加えて脱酢酸重合反応させて製造する方法。

(4) p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンとテレフタル酸、イソフタル酸およびトリメシン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

(5) p-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、テレフタル酸ジフェニルエステルおよびイソフタル酸ジフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応により液晶性ポリエステルオリゴマーを合成した後、トリメシン酸を加えて脱フェノール重縮合反応によって製造する方法。

40

(6) p-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、テレフタル酸ジフェニルエステル、イソフタル酸ジフェニルエステルおよびトリメシン酸のフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応によって製造する方法。

(7) p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメシン酸にジフェニルカーボネートを反応させて、それぞれフェニルエステルとした後、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンを加え、脱フェノール重縮合反応によって製造する方法。

【0082】

50

なかでも(1)～(5)の製造方法が好ましく、(3)および(4)の方法がより好ましく、鎖長制御と立体規制の点から(4)の製造方法が最も好ましい。

【0083】

(4)の製造方法において、無水酢酸の使用量は、鎖長制御の点からフェノール性水酸基の合計の0.95当量以上1.10当量以下であることが好ましく、1.00当量以上1.08当量以下であることがより好ましく、最も好ましくは1.02当量以上1.05当量以下である。無水酢酸量を制御すること、ジヒドロキシモノマーおよびジカルボン酸モノマーのいずれかを過剰に添加すること等により、末端基を制御することが可能である。

【0084】

分子量を上げるためには、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、全単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。

【0085】

脱酢酸重縮合反応を行う場合には、樹状ポリエステルが溶融する温度で、場合によっては減圧下で反応させ、所定量の酢酸を留出させ、重縮合反応を完了させる溶融重合法が好ましい。例えば、所定量のp-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメシン酸および無水酢酸を、攪拌翼および留出管を備え、下部に吐出口を備えた反応容器中に仕込む。混合物を、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら加熱して、水酸基をアセチル化させた後、200～350℃まで昇温して脱酢酸重縮合反応を行い、酢酸を留出させる。理論留出量の91%まで酢酸を留出させ、反応を完了させる。

【0086】

アセチル化させる条件としては、反応温度は、130～170℃の範囲が好ましく、より好ましくは135～155℃の範囲である。反応時間は、0.5～6時間が好ましく、より好ましくは1～2時間である。

【0087】

重縮合させる温度は、樹状ポリエステルが溶融する温度であり、好ましくは樹状ポリエステルの融点+10℃以上の温度である。具体的には、例えば、200～350℃の範囲であり、240～300℃が好ましい。重縮合させるときの雰囲気は、常圧窒素下でも問題ないが、減圧すると反応が早く進み、系内の残留酢酸が少なくなるため好ましい。減圧度は、0.1mmHg(13.3Pa)～200mmHg(26600Pa)が好ましく、より好ましくは10mmHg(1330Pa)～100mmHg(13300Pa)である。なお、アセチル化と重縮合は同一の反応容器で連続して行っても良いし、アセチル化と重縮合を異なる反応容器で行っても良い。

【0088】

重縮合反応が完了した後、反応容器内を樹状ポリエステルが溶融する温度に保ち、例えば、0.01～1.0kg/cm²(0.001～0.1MPa)に加圧し、反応容器下部に設けられた吐出口より、樹状ポリエステルをストランド状に吐出する。吐出口には断続的に開閉する機構を設け、液滴状に吐出することも可能である。吐出した樹状ポリエステルは、空気中もしくは水中を通過して冷却された後、必要に応じて、カッティングもしくは粉砕される。

【0089】

得られたペレット状、粒状または粉状の樹状ポリエステルは、さらに必要に応じて、熱乾燥や真空乾燥により水、酢酸などを除く。また、重合度の微調整、あるいは、さらに重合度を上げるために、固相重合をすることも可能である。固相重合は、例えば、上記により得られた樹状ポリエステルを、窒素気流下または減圧下において、樹状ポリエステルの融点-5℃～融点-50℃(例えば、150～250℃)の温度範囲で1～50時間加熱する方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0090】

樹状ポリエステルの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を使用することもできる。

【0091】

本発明の樹状ポリエステルは、数平均分子量は1,000~40,000であることが好ましく、より好ましくは1,000~20,000、さらに好ましくは1,000~10,000であり、最も好ましくは1,000~5,000の範囲である。なお、この数平均分子量は、樹状ポリエステルが可溶な溶媒、例えばペンタフルオロフェノール/クロロホルム（体積混合比75/25）混合溶媒を溶離液として用いたGPC-LS（ゲル浸透クロマトグラフ-光散乱）法により絶対分子量として測定した値である。

10

【0092】

本発明では、分子量を制御するために単官能カルボン酸を重合系中に添加することができる。単官能カルボン酸を添加することにより、過剰な重合反応を抑制し、ゲル化などの副反応の発生を抑制することができる。単官能カルボン酸は、特に限定されないが、反応性、耐熱性やハンドリング性の観点から、安息香酸またはその誘導体であることが好ましい。具体的には、安息香酸、4-tert-ブチル安息香酸、3-tert-ブチル安息香酸、4-クロロ安息香酸、3-クロロ安息香酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、2-メチル安息香酸、3,5-ジメチル安息香酸、3,4-ジメチル安息香酸、2,3-ジメチル安息香酸、2,4-ジメチル安息香酸、2,5-ジメチル安息香酸、2,6-ジメチル安息香酸、4-エチル安息香酸などを添加することが可能である。添加方法は、樹状ポリエステルの重合反応開始前に添加する方法、重合反応途中に添加する方法のいずれを用いてもよい。

20

【0093】

樹状ポリエステルのカルボン酸末端とカルボン酸反応性単官能化合物との反応方法としては、樹状ポリエステルの重合反応途中に添加する方法、樹状ポリエステルの重合反応後に、再溶融または溶媒中に溶解せしめた樹状ポリエステルとカルボン酸反応性単官能化合物とを反応させる方法のどちらを用いても良いが、樹状ポリエステルとの反応性や安全性の観点から、樹状ポリエステルの重合反応後に、再溶融または溶媒中に溶解せしめた樹状ポリエステルとカルボン酸反応性単官能化合物とを反応させる方法を用いることが好ましい。反応の具体的方法としては、例えば攪拌翼を備えた試験管またはフラスコなどのガラス容器中、または攪拌翼を備えたオートクレーブ装置などの金属容器中に樹状ポリエステルおよびカルボン酸反応性単官能化合物を仕込み、加熱溶融することにより反応せしめる方法、パンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、樹状ポリエステルの溶融温度以上で樹状ポリエステルとカルボン酸反応性単官能化合物とを溶融混練する方法が望ましい。中でも、二軸押出機を用いる方法が好ましい。また、熱可塑性樹脂や充填剤に樹状ポリエステルを配合し、成形加工する際にカルボン酸反応性単官能化合物を同時に配合する方法も好ましく用いることができる。

30

【0094】

こうして得られた滞留安定性および耐加水分解性に優れ、溶融液晶性を示し、熱可塑性樹脂に配合することにより、熱可塑性樹脂の流動性を改良し、薄肉軽量化が可能になるなどの効果を付与することができ、単独でも樹脂材料、コーティング剤などに用いられる。

40

【0095】

本発明の熱可塑性樹脂組成物に使用する熱可塑性樹脂とは、熱可塑性を示す樹脂であれば特に限定されず、例えば、スチレン系樹脂、フッ素樹脂、ポリオキシメチレン、ポリアミドポリエステルポリイミド、ポリアミドイミド、塩化ビニル、オレフィン系樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリアクリレート、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドなどのポリアリーレンスルフィド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、エチルセルロース等のセルロース誘導体、液晶

50

性樹脂等、およびこれらの変性材あるいは１種または２種以上のブレンド物等が挙げられる。

【００９６】

スチレン系樹脂としては、ＰＳ（ポリスチレン）、ＨＩＰＳ（高衝撃ポリスチレン）、ＡＳ（アクリロニトリル／スチレン共重合体）、ＡＥＳ（アクリロニトリル／エチレン・プロピレン・非共役ジエンゴム／スチレン共重合体）、ＡＢＳ（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体）、ＭＢＳ（メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体）などが挙げられる。

【００９７】

オレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／１－ブテン共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン／プロピレン－ｇ－無水マレイン酸共重合体、メタクリル酸／メタクリル酸メチル／グルタル酸無水物共重合体などが挙げられる。

【００９８】

熱可塑性エラストマーとしては、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、熱可塑性スチレンブタジエンエラストマー、熱可塑性オレフィンエラストマー、熱可塑性ポリアミドエラストマーなどが挙げられる。

【００９９】

ポリアミドとしては、ナイロン６（ポリカプロアミド）、ナイロン６６（ポリヘキサメチレンアジパミド）、ナイロン１２（ポリドデカンアミド）、ナイロン６１０（ポリヘキサメチレンセバカミド）、ナイロン６／６６コポリマー（ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー）などが挙げられる。また、ナイロン６Ｔ／６６コポリマー（ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー）、ナイロン６Ｔ／６Ｉコポリマー（ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー）、ナイロン６Ｔ／Ｍ５Ｔコポリマー（ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリ－２－メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー）、ナイロン６Ｔ／１２コポリマー（ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリドデカンアミドコポリマー）、ナイロン６６／６Ｔ／６Ｉコポリマー（ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー）およびナイロン６Ｔ／６コポリマー（ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー）などのヘキサメチレンテレフタルアミド単位を有する共重合体も好ましい。さらにこれらのポリアミド樹脂の複数を、耐衝撃性、成形加工性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

【０１００】

これらポリアミド樹脂の重合度には特に制限がないが、サンプル濃度０．０１ｇ／ｍｌの９８％濃硫酸溶液中、２５℃で測定した相対粘度として、１．５～７．０の範囲のものが好ましく、特に２．０～６．０の範囲のナイロンが好ましい。

【０１０１】

ポリアミド樹脂が、ヘキサメチレンテレフタルアミド単位を有する共重合体の場合、耐熱性が高いので好ましい。この場合、融点は、耐熱性の観点から２００℃以上であることが好ましく、より好ましくは２５０℃以上、特に好ましくは２８０℃以上である。また融点が３４０℃を越える場合には、熔融加工時に分解を生じやすくなるため、融点は３４０℃以下であることが好ましく、より好ましくは３３０℃以下、特に好ましい融点は３２０℃以下である。

またこの場合、ジカルボン酸成分はテレフタル酸成分単位４０～１００モル％、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分および／または脂肪族ジカルボン酸単位０～６０％からなることが好ましい。

【０１０２】

10

20

30

40

50

ポリアミド樹脂には、長期耐熱性を向上させる添加物として、銅化合物が好ましく用いられる。なかでも 1 価の銅化合物とりわけ 1 価のハロゲン化銅化合物が好ましく、酢酸第 1 銅、ヨウ化第 1 銅などを特に好適な銅化合物として例示できる。銅化合物の添加量は、ナイロン 100 重量部に対して 0.01 ~ 2 重量部であることが好ましく、さらに 0.015 ~ 1 重量部の範囲であることが好ましい。添加量が多すぎると熔融成形時に金属銅の遊離が起こり、着色により製品の価値を減ずることになる。銅化合物と併用する形でハロゲン化アルカリを添加することも可能である。このハロゲン化アルカリ化合物の例としては、ヨウ化カリウムおよびヨウ化ナトリウムが特に好ましい。

【0103】

ポリエステルとしては、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体が好ましい。中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/ナフタレートなどの芳香族ポリエステル樹脂が特に好ましく、ポリブチレンテレフタレートが最も好ましい。これらの重合体においては、全ジカルボン酸に対するテレフタル酸ユニットの割合が 30 モル%以上であることが好ましく、40 モル%以上であることがさらに好ましい。

【0104】

また、ポリエステルは、ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体およびラクトンから選択された一種以上を含有していてもよい。ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸などが挙げられる。また、ラクトンとしてはカプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1,5-オキセパン-2-オンなどが挙げられる。これらを構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリグリコール酸/乳酸、ポリヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ吉草酸などの脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

【0105】

ポリエステルの融点は、特に限定されないが、耐熱性の点で、120 以上であることが好ましく、180 以上であることがより好ましく、200 以上であることがさらに好ましく、220 以上であることが特に好ましい。上限は、特に限定されないが、300 以下であることが好ましく、280 以下であることがより好ましい。なお、上記ポリエステルの融点は、示差走査熱量計(DSC)により昇温速度 20 /分で測定した値である。

【0106】

ポリエステルのカルボキシル末端基量は、特に限定されないが、流動性、耐加水分解性および耐熱性の点で、50 eq/t 以下であることが好ましく、30 eq/t 以下であることがより好ましく、20 eq/t 以下であることがさらに好ましく、10 eq/t 以下であることが特に好ましい。下限は 0 eq/t である。なお、本発明において、(A)ポリエステルのカルボキシル末端基量は、o-クレゾール/クロロホルム溶媒に溶解させた後、エタノール性水酸化カリウムで滴定し測定した値である。

【0107】

ポリエステルの粘度は、熔融混練が可能であれば特に限定されないが、成形性の点で、o-クロロフェノール溶液を 25 で測定したときの固有粘度が 0.36 ~ 1.60 dl/g の範囲であることが好ましく、0.50 ~ 1.25 dl/g の範囲であることがより好ましい。

【0108】

ポリエステル樹脂の分子量は、特に限定されないが、耐熱性の点で、重量平均分子量 (M_w) 5 万 ~ 50 万の範囲であることが好ましく、10 万 ~ 30 万の範囲であることがより好ましく、15 万 ~ 25 万の範囲であることがさらに好ましい。なお、本発明において、上記ポリエステルの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した値である。

【0109】

上記ポリエステルの製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の重縮合法や開環重合法などにより製造することができる。バッチ重合および連続重合のいずれでもよく、また、エステル交換反応および直接重合による反応のいずれでも適用することができる。

【0110】

これらの樹脂のうち、エンジニアリングプラスチックに分類されるものが好ましく、具体的には、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、およびポリアリーレンスルフィドなどが好ましい。特にナイロン6、ナイロン66、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイドなどが好ましい。

【0111】

ポリアミド、およびポリエステルから選ばれた樹脂が、樹状ポリエステルの末端官能基との反応性を有するので、良好な効果が発揮されるため好ましい。

【0112】

熱可塑性樹脂の溶融粘度については、限定されるものではないが、 $10 \sim 300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $15 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、さらには $20 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が特に好ましい。熱可塑性樹脂の溶融粘度が低すぎると、分散した樹状ポリエステルの体積変化を引き起こすのに十分なせん断力を起こしにくく、効果が発現しにくい。また、熱可塑性樹脂の溶融粘度が高すぎると、樹脂中での分散が不全になり効果が発現しにくい。なお、この溶融粘度は、熱可塑性樹脂の融点 + 10 の条件で、ずり速度 $1,000 / \text{s}$ の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0113】

本発明の熱可塑性樹脂組成物における、熱可塑性樹脂 100 重量部に対する樹状ポリエステルの配合量は、0.01 ~ 99 重量部が好ましく、より好ましくは、0.1 ~ 50 重量部、さらに好ましくは 0.5 ~ 20 重量部である。配合量が上記範囲において、本発明の効果が顕著に得られるために好ましい。

【0114】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、さらに耐衝撃改良材を含んでも良い。耐衝撃改良材は、熱可塑性樹脂と溶融混練することで耐衝撃性を向上するものであれば限定されず、オレフィン系樹脂、アクリル系ゴム、シリコーン系ゴム、フッ素系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、および、これらゴム質成分からなる少なくとも1つの層とそれとは異種の重合体からなる1つ以上の層からなる、いわゆるコアシェル型と呼ばれる多層構造体などを挙げることができる。多層構造体を構成する層の数は、2層以上であればよく、3層以上または4層以上であってもよいが、内部に1層以上のゴム層 (コア層) を有する多層構造体であることが好ましい。多層構造体のゴム層以外の層の成分は、熱可塑性を有する重合体成分から構成されるものであれば特に限定されないが、ゴム層よりもガラス転移温度が高い重合体成分からなることが好ましい。このような重合体としては、不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、不飽和カルボン酸単位、不飽和グリシジル基含有単位、不飽和ジカルボン酸無水物単位、脂肪族ビニル単位、芳香族ビニル単位、シアン化ビニル単位、マレイミド単位、不飽和ジカルボン酸単位を含有する重合体が挙げられる。

【0115】

耐衝撃改良材としては、これらの中でもオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテンなどの単独重合体および共重合体、エチレン / -オレフ

10

20

30

40

50

イン共重合体、エチレン／ α -不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレンとビニルアルコールエステルとの共重合体の加水分解物、エチレンおよび／またはプロピレンと不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体、および、そのブロック共重合体の水素化物などが挙げられる。中でも好ましくはエチレン／ α -オレフィン共重合体、エチレン／ α -不飽和カルボン酸エステル共重合体である。

【0116】

本発明でいうエチレン／ α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンの少なくとも1種とを含む共重合体であり、炭素数3～12の α -オレフィンを用いた共重合体が機械強度の向上の点から好ましい。特に好ましくは後述するように相溶性が一層向上し、耐衝撃性に極めて優れるという観点から、不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種類の化合物で変性されたエチレンと炭素数3～12の α -オレフィンとの共重合体である。エチレン／ α -オレフィン系共重合体中の α -オレフィン含量は、好ましくは1～30モル%、より好ましくは2～25モル%、さらに好ましくは3～20モル%である。さらに1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、2,5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2,5-ノルボルナジエン、5-(1'-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンの少なくとも1種が共重合されていてもよい。

【0117】

また、本発明でいうエチレン／ α -不飽和カルボン酸エステル共重合体とは、エチレンと α -不飽和カルボン酸エステルを共重合して得られる重合体である。 α -不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジルなどの α -不飽和カルボン酸のエステルを挙げることができる。エチレン／ α -不飽和カルボン酸エステル共重合体の具体例としては、エチレン／アクリル酸メチル共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／アクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体、エチレン／メタクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。中でも、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体が好ましく用いられる。

【0118】

また、本発明において、オレフィン系樹脂は、不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種類の化合物で変性をして用いることもできる。このように変性したポリオレフィン系樹脂を用いることにより、相溶性が一層向上し、耐衝撃性に極めて優れるという特徴を有する。変性剤としては、不飽和ジカルボン酸およびその誘導体である酸無水物が好適であり、特にマレイン酸または無水マレイン酸、もしくはそれらの無水物が好適である。これらの変性剤をオレフィン系樹脂に導入する方法は、特に制限なく、オレフィン単量体と変性剤を共重合せしめたり、ポリオレフィン系樹脂に変性剤をラジカル開始剤を用いてグラフト重合するなどの方法を用いることができる。変性剤の導入量はオレフィン系樹脂のオレフィン単量体全体に対して、好ましくは0.001～40モル%、より好ましくは0.01～35モル%の範囲内であることが適当である。

【0119】

本発明の熱可塑性樹脂組成物における耐衝撃改良材の添加量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、1～100重量部が好ましい。添加量が1重量部よりも少ない場合には、十分な耐衝撃性向上効果が無い。添加量が100重量部を越える場合には増粘を生じて成形加工性が低下するため好ましくない。より好ましい添加量は、5～80重量部であり、

特に好ましくは10～70重量部である。

【0120】

本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、機械強度その他の特性を付与するために、さらに無機充填材を配合することが可能である。繊維状、板状、粉末状、粒状などのいずれの無機充填材も使用することができる。無機充填材としては、繊維状充填材および非繊維状充填材のいずれも用いることができる。繊維状充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウスイスカ、酸化亜鉛ウスイスカ、炭酸カルシウムウスイスカ、ワラステナイトウスイスカ、硼酸アルミウスイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などが挙げられる。非繊維状充填材としては、タルク、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケートなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、燐酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスフレーク、ガラス粉、カーボンブラックおよびシリカ、黒鉛などが挙げられる。また、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母に代表される層状珪酸塩も用いられる。

10

20

【0121】

これら無機充填材の中で好ましくはガラス繊維、タルク、ワラステナイト、モンモリロナイトおよび合成雲母などである。機械強度向上効果の大きいガラス繊維が特に好ましく用いられる。また、無機充填材は2種以上を併用して使用することもできる。

【0122】

ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、ガラス繊維は弱アルカリ性のものが機械的強度の点で優れており、好ましく使用できる。ガラス繊維はエチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ系、ウレタン系、アクリル系などの被覆あるいは収束剤で処理されていることが好ましく、エポキシ系収束剤で処理されていることが特に好ましい。また、ガラス繊維は、シラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他表面処理剤で処理されていることが好ましく、エポキシシラン系またはアミノシラン系のカップリング剤が特に好ましい。

30

【0123】

なお、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩も好ましく用いることができる。ここで、有機オニウムイオンとしては、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンは、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも良い。1級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。2級アンモニウムイオンとしてはメチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。3級アンモニウムイオンとしてはジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニ

40

50

ウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオンなどが挙げられる。また、これらの他にもアニリン、p - フェニレンジアミン、 - ナフチルアミン、p - アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6 - アミノカプロン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミノドデカン酸などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。これらのアンモニウムイオンの中でも、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、12 - アミノドデカン酸から誘導されるアンモニウムイオンなどが好ましい。

10

【0124】

層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩は、交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶融させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【0125】

無機充填材が膨潤性層状珪酸塩である場合、マトリックスである熱可塑性樹脂中に層状珪酸塩が単層のレベルで均一に分散していることが好ましい。単層のレベルで均一に分散している状態とは、層状珪酸塩が単層～10層程度の状態で、二次凝集することなくマトリックス樹脂全体に分散していることを言う。この状態は熱可塑性樹脂組成物から切片を切削しこれを電子顕微鏡で観察することによって確認できる。膨潤性層状珪酸塩は、剛性の向上効果が大きいいため好ましく用いられる。

20

【0126】

無機充填材の配合量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01～200重量部が好ましく、より好ましくは0.05～150重量部、特に好ましくは0.1～100重量部である。無機充填材が膨潤性層状珪酸塩である場合、好ましい含有量は熱可塑性樹脂100重量部に対して、無機灰分量として0.01～30重量部、より好ましくは0.05～15重量部、特に好ましくは0.1～10重量部となる範囲である。含有量が少なすぎると耐熱性および剛性の改良効果が低下し、多すぎると靱性が低下する場合がある。

30

【0127】

膨潤性層状珪酸塩の無機灰分量は、膨潤性層状珪酸塩を約2g量り取り、るつぼに入れ600℃に設定した電気炉で2時間焼成して灰化させ、焼成後の残留物の重量より無機灰分量を求める方法で決めることができる。また、熱可塑性樹脂組成物中の無機灰分量は、熱可塑性樹脂組成物を約2g量り取り、るつぼに入れ600℃に設定した電気炉で3時間焼成して灰化させ、焼成後の残留物の重量より求めることができる。

【0128】

さらに、熱可塑性樹脂組成物中に、熱安定性を保持するために、フェノール系およびリン系化合物の中から選ばれた1種以上の耐熱剤を含有せしめることもできる。かかる耐熱剤の配合量は、耐熱改良効果の点から、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上が好ましく、特に0.02重量部以上であることが好ましい。成形時に発生するガス成分の観点からは、配合量は、5重量部以下が好ましく、特に1重量部以下であることが好ましい。また、フェノール系およびリン系化合物を併用して使用することは、特に耐熱性、熱安定性および流動性保持効果が大きく好ましい。

40

【0129】

フェノール系化合物としては、ヒンダードフェノール系化合物が好ましく用いられ、中でも、N、N' - ヘキサメチレンビス(3,5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナミド)、テトラキス[メチレン - 3 - (3',5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどが好ましく用いられる。

【0130】

50

リン系化合物としては、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-*o*-ミルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビスフェニレンホスファイト、ジ-ステアリルペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリフェニルホスファイト、3,5-ジ-*i*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネートジエチルエステルなどが挙げられる。中でも、熱可塑性樹脂組成物の製造工程において耐熱剤が揮発や分解することを少なくするために、融点が高いものが好ましく用いられる。

【0131】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、難燃剤をさらに配合することができる。用いられる難燃剤は、本発明の熱可塑性組成物に難燃性を付与できる物であれば特に限定はされない。具体的には、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、水酸化マグネシウム、シリコン系難燃剤などのハロゲン原子を含まない非ハロゲン系難燃剤、臭素系難燃剤に代表されるハロゲン系難燃剤を挙げることができる。これらの難燃剤は単独で使用しても良いし、複数を併用して用いても良い。

【0132】

本発明における難燃剤の添加量は1~150重量部が好ましく、より好ましくは3~100重量部、より好ましくは5~70重量部、さらに好ましくは5~50重量部である。添加量が1重量部に満たない場合は難燃性に劣る傾向にある。また150重量部を越える場合には、流動性が著しく低下し、難燃性もかえって悪化する場合がある。

【0133】

リン系難燃剤としては、リン元素を含有する化合物であり、具体的には、赤リン、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミンなどのポリリン酸系化合物、芳香族ホスフェート系化合物、芳香族ビスホスフェート系化合物などが挙げられる。

【0134】

窒素系難燃剤としては、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩が挙げられる。特に好ましい例としては、メラミン、ベンゾグアナミンおよびアセトグアナミンとシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩が挙げられる。

【0135】

水酸化マグネシウムは、市販されているものを用いることができ、粒子径、比表面積、形状など特に限定されるものではないが、好ましくは粒子径が0.1~20 μ m、比表面積が3~75m²/g、形状は球状、針状または小板状のものがよい。水酸化マグネシウムの表面処理については施されていてもいなくてもよい。表面処理法の例としては、シランカップリング剤、アニオン界面活性剤、多価官能性有機酸、エポキシ樹脂など熱硬化性樹脂による被覆形成などの処理法が挙げられる。

【0136】

本発明で使用される臭素系難燃剤としては、化学構造中に臭素を含有する化合物であれば特に制限はなく、通常公知の難燃剤を使用することができる。例えば、エチレンビス(テトラプロモフタルイミド)、臭素化エポキシポリマー、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートが好ましく、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートが最も好ましく使用できる。また、上記の臭素系難燃剤と併用することによって、相乗的に難燃性を向上させるために使用される難燃助剤を添加することも好ましく、例えば三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどが好ましい。難燃助剤の配合量は、難燃性改良効果の点から、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.2~30重量部が好ましい。

【0137】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらに紫外線吸収剤(たとえばレゾルシノール、サリシレート)、着色防止剤(亜リン酸塩、次亜リン酸塩など)、滑剤および離型剤(ステ

10

20

30

40

50

アリン酸、モンタン酸およびその金属塩など)、着色剤、導電剤あるいは着色剤としてのカーボンブラック、結晶核剤、可塑剤および帯電防止剤などの通常の添加剤、もしくは、熱可塑性樹脂以外の重合体を配合することができる。

【0138】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法としては、熔融混練によることが好ましい。熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、バンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、熱可塑性樹脂の熔融温度以上で熔融混練して樹脂組成物を得ることができる。中でも、二軸押出機を用いる方法が好ましい。

【0139】

混練方法としては、1)熱可塑性樹脂、樹状ポリエステル、任意成分である無機充填材およびその他の添加剤を一括混練する方法、2)まず熱可塑性樹脂にその他の添加剤を高濃度を含む熱可塑性樹脂組成物(マスターペレット)を作成し、次いで規定の濃度になるように熱可塑性樹脂、樹状ポリエステル、任意成分である無機充填材および残りの添加剤を添加する方法(マスターペレット法)、3)熱可塑性樹脂と樹状ポリエステルおよびその他の添加剤の一部を一度混練し、ついで残りの熱可塑性樹脂、樹状ポリエステル、任意成分である無機充填材および残りの添加剤を添加する分割添加法など、どの方法を用いてもかまわない。さらに、熱可塑性樹脂、樹状ポリエステル、カルボン酸反応性単官能化合物およびその他の添加剤や無機充填剤を混練し、混練機中で樹状ポリエステルのカルボン酸末端を封鎖する反応を行いながら熱可塑性樹脂組成物を製造する方法を用いても良い。

【0140】

かくして得られる本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と樹状ポリエステルが、良好な分散状態を取っており、熱可塑性樹脂の特性を低下することなく、薄肉流動性、剛性などの特性が熱可塑性樹脂に付与されている。

【0141】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、通常公知の射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、紡糸などの任意の方法で成形することができ、各種成形品に加工し利用することができる。成形品としては、射出成形品、押出成形品、ブロー成形品、フィルム、シート、繊維などとして利用でき、フィルムとしては、未延伸、一軸延伸、二軸延伸などの各種フィルムとして、繊維としては、未延伸系、延伸系、超延伸系など各種繊維として利用することができる。特に、本発明においては流動性に優れる点を活かして、自動車部品等の大型射出成形品や厚み0.01~1.0mmの薄肉部位を有する射出成形品に加工することが可能である。

【0142】

本発明において、上記各種成形品は、自動車部品、電気・電子部品、建築部材、各種容器、日用品、生活雑貨および衛生用品など各種用途に利用することができる。具体的な用途としては、エアフロメーター、エアポンプ、サーモスタットハウジング、エンジンマウント、イグニッションホビン、イグニッションケース、クラッチボビン、センサーハウジング、アイドルスピードコントロールバルブ、バキュームスイッチングバルブ、ECUハウジング、バキュームポンプケース、インヒビタースイッチ、回転センサー、加速度センサー、ディストリビューターキャップ、コイルベース、ABS用アクチュエーターケース、ラジエータタンクのトップ及びボトム、クーリングファン、ファンシュラウド、エンジンカバー、シリンダーヘッドカバー、オイルキャップ、オイルパン、オイルフィルター、フューエルキャップ、フューエルストレーナー、ディストリビューターキャップ、ベーパーキャニスターハウジング、エアクリーナーハウジング、タイミングベルトカバー、ブレーキブースター部品、各種ケース、各種チューブ、各種タンク、各種ホース、各種クリップ、各種バルブ、各種パイプなどの自動車用アンダーフード部品、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、各種モーターハウジングなどの自動車用内装部品、ルーフレール

、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアミラーステア、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプリフレクター、ランプベゼル、ドアハンドルなどの自動車用外装部品、ワイヤーハーネスコネクター、S M Jコネクター、P C Bコネクター、ドアグロメットコネクターなど各種自動車用コネクター、リレーケース、コイルボビン、光ピックアップシャーシ、モーターケース、ノートパソコンハウジングおよび内部部品、C R Tディスプレイハウジングおよび内部部品、プリンターハウジングおよび内部部品、携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイルなどの携帯端末ハウジングおよび内部部品、記録媒体（C D、D V D、P D、F D Dなど）ドライブのハウジングおよび内部部品、コピー機のハウジングおよび内部部品、ファクシミリのハウジングおよび内部部品、パラボラアンテナなどに代表される電気・電子部品を挙げることができる。更に、V T R部品、テレビ部品、アイロン、ヘアドライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、ビデオカメラ、プロジェクターなどの映像機器部品、レーザーディスク（登録商標）、コンパクトディスク（C D）、C D - R O M、C D - R、C D - R W、D V D - R O M、D V D - R、D V D - R W、D V D - R A M、ブルーレイディスクなどの光記録媒体の基板、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品、などに代表される家庭・事務電気製品部品を挙げることができる。また電子楽器、家庭用ゲーム機、携帯型ゲーム機などのハウジングや内部部品、各種ギヤー、各種ケース、センサー、L E Pランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドホン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、F D Dキャリッジ、F D Dシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材、コイルボビンなどの電気・電子部品、サッシ戸車、ブラインドカーテンパーツ、配管ジョイント、カーテンライナー、ブラインド部品、ガスメーター部品、水道メーター部品、湯沸かし器部品、ルーフパネル、断熱壁、アジャスター、ブラ束、天井釣り具、階段、ドア、床などの建築部材、釣り糸、漁網、海藻養殖網、釣り餌袋などの水産関連部材、植生ネット、植生マット、防草袋、防草ネット、養生シート、法面保護シート、飛灰押さえシート、ドレーンシート、保水シート、汚泥・ヘドロ脱水袋、コンクリート型枠などの土木関連部材、歯車、ねじ、バネ、軸受、レバー、キーステム、カム、ラチェット、ローラー、給水部品、玩具部品、結束バンド、クリップ、ファン、テグス、パイプ、洗浄用治具、モーター部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などの機械部品、マルチフィルム、トンネル用フィルム、防鳥シート、植生保護用不織布、育苗用ポット、植生杭、種紐テープ、発芽シート、ハウス内張シート、農ビの止め具、緩効性肥料、防根シート、園芸ネット、防虫ネット、幼齢木ネット、プリントラミネート、肥料袋、試料袋、土嚢、獣害防止ネット、誘因紐、防風網などの農業部材、紙おむつ、生理用品包材、綿棒、おしぼり、便座ふきなどの衛生用品、医療用不織布（縫合部補強材、癒着防止膜、人工器官補修材）、創傷被服材、キズテープ包帯、貼付材基布、手術用縫合糸、骨折補強材、医療用フィルムなどの医療用品、カレンダー、文具、衣料、食品等の包装用フィルム、トレイ、ブリスター、ナイフ、フォーク、スプーン、チューブ、プラスチック缶、パウチ、コンテナ、タンク、カゴなどの容器・食器類、ホットフィル容器類、電子レンジ調理用容器類化粧品容器、ラップ、発泡緩衝剤、紙ラミ、シャンプーボトル、飲料用ボトル、カップ、キャンディ包装、シュリンクラベル、蓋材料、窓付き封筒、果物かご、手切れテープ、イーザーピール包装、卵パック、H D D用包装、コンポスト袋、記録メディア包装、ショッピングバック、電気・電子部品等のラッピングフィルムなどの容器・包装、天然繊維複合、ポロシャツ、Tシャツ、インナー、ユニホーム、セーター、靴下、ネクタイなどの各種衣料、カーテン、イス貼り地、カーペット、テーブルクロス、布団地、壁紙、ふろしきなどのインテリア用品、キャリアーテープ、プリントラミ、感熱孔版印刷用フィルム、離型フィルム、多孔性フィルム、コンテナバッグ、クレジットカード、キャッシュカード、I Dカード、I Cカード、紙、皮革、不織布等のホットメルトバインダー、磁性体、硫化亜鉛、電極材料等粉体のバインダー、光学素子、導電性エンボステープ、

10

20

30

40

50

ＩＣトレイ、ゴルフティー、ゴミ袋、レジ袋、各種ネット、歯ブラシ、文房具、水切りネット、ボディタオル、ハンドタオル、お茶パック、排水溝フィルター、クリアファイル、コート剤、接着剤、カバン、イス、テーブル、クーラーボックス、クマデ、ホースリール、プランター、ホースノズル、食卓、机の表面、家具パネル、台所キャビネット、ペンキ、ガスマスクなどとして有用であり、自動車用内装部品、自動車用外装部品、自動車用コネクタとして特に有用である。

【０１４３】

本発明の熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形品は、リサイクルすることが可能である。例えば、樹脂組成物およびそれからなる成形品を粉碎し、好ましくは粉末状とした後、必要に応じて添加剤を配合して得られる樹脂組成物は、本発明の樹脂組成物と同じように使用でき、成形品とすることも可能である。

10

【実施例】

【０１４４】

以下、実施例により本発明をさらに詳述するが、本発明の骨子は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【０１４５】

実施例 1

攪拌翼および留出管を備えた 500 mL の反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 66.3 g (0.48 モル)、4,4' - ジヒドロキシビフェニル 8.38 g (0.045 モル)、テレフタル酸 7.48 g (0.045 モル)、固有粘度が約 0.6 dL/g のポリエチレンテレフタレート 14.41 g (0.075 モル)、トリメシン酸 31.52 g (0.15 モル) を加えておよび無水酢酸 62.48 g (フェノール性水酸基合計の 1.00 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 145 で 2 時間反応させた。その後、280 まで昇温し、3 時間攪拌し、理論留出量の 91% の酢酸が留出したところで加熱および攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出した。

20

【０１４６】

得られた樹状ポリエステルを、乾燥機を用いて 110 で 5 時間乾燥した後、ブレンダーを用いて粉碎し、得られた樹状ポリエステル粉末を、真空加熱乾燥機を用いて 100 で 12 時間加熱真空乾燥した。

【０１４７】

乾燥後の樹状ポリエステル粉末 70 g と、2 - フェニル - 2 - オキサゾリン 28.5 g (0.19 モル) を、攪拌翼を備えた 500 mL の反応容器に仕込み、200 に昇温した。200 で 20 分攪拌した後、内容物を冷水中に吐出した。

30

【０１４８】

得られた樹状ポリエステル (A - 1) について、核磁気共鳴スペクトル分析を行った結果、トリメシン酸残基に対して、p - オキシベンゾエート単位の含量 p が 2.66、4,4' - ジオキシビフェニル単位とエチレンオキシド単位の含量 q が 0.66、テレフタレート単位の含量 r が 0.66 であり、 $p + q + r = 4$ であった。

【０１４９】

なお、分岐度は、トリメシン酸の三つの官能基で 3 つとも反応しているもの、2 つ反応しているもの、1 つのみ反応しているものの割合を算出した。

40

【０１５０】

核磁気共鳴スペクトルは、サンプルをペンタフルオロフェノール 50% : 重クロロホルム 50% 混合溶媒に溶解し、40 で測定し、プロトン核の核磁気共鳴スペクトル分析を行った。p - オキシベンゾエート単位由来の 7.44 ppm および 8.16 ppm のピーク、4,4' - ジオキシビフェニル単位由来の 7.04 ppm、7.70 ppm のピーク、テレフタレート単位由来の 8.31 ppm のピーク、エチレンオキシド単位由来の 4.75 ppm のピーク、トリメシン酸由来の 9.25 ppm のピークが検出された。各ピークの面積強度比から、各構造単位の含有比率を算出し、小数点 3 桁は四捨五入した。枝構造部分 P、Q および R 由来のピーク面積強度と、有機残基 B 由来のピーク面積強度との比

50

から、含量 p 、 q 、 r および分岐点 B の含有量を算出した。また、トリメシン酸の 3 つのプロトンのピークシフトからカルボン酸の反応の有無を判定し、分岐度を算出し、小数点 3 桁を四捨五入した。

【0151】

得られた樹状ポリエステル (A - 1) の融点 T_m は 172、液晶開始温度は 131 で、数平均分子量 2100 であった。

【0152】

なお、融点 (T_m) は、樹状ポリエステルを、示差熱量測定において、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_{m1}) の観測後、 $T_{m1} + 20$ の温度で 5 分間保持し、20 / 分の降温条件で室温まで一旦冷却し、再度 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) とした。

10

【0153】

液晶開始温度は、剪断応力加熱装置 (CSS - 450) により、剪断速度 1.0 (1 / 秒)、昇温速度 5.0 / 分、対物レンズ 60 倍において測定し、視野全体が流動開始する温度とした。

【0154】

また、分子量は樹状ポリエステルが可溶な溶媒であるペンタフルオロフェノール / クロロホルム (体積混合比 75 / 25) 混合溶媒を使用して、GPC - LS (ゲル浸透クロマトグラフ - 光散乱) 法により測定し、数平均分子量を求めた。

【0155】

20

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。

【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 α -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。ブ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。

【0157】

30

得られた樹状ポリエステルについて (1) ~ (2) の評価を行った。結果を表 1 に示した。

(1) せん断応答性

高化式フローテスターを用い、液晶開始温度 + 30 において、せん断速度 100 / s で測定した溶融粘度 (η_{100}) とせん断速度 1,000 / s で測定した溶融粘度 (η_{1000}) の比 (η_{100} / η_{1000}) を評価した。せん断応答性が大きい程、液晶性に富み、バリが少なく、低圧での成形が可能となる。

(2) 耐熱性

パーキンエルマー製 TGA7 熱重量測定装置を用い、300 で 30 分保持した際の重量減少の割合を評価した。重量減少が小さいほど耐熱性が高い。

40

【0158】

実施例 2

カルボン酸反応性単官能化合物を 2 - オクチル - 2 - オキサゾリン 35.3 g (0.19 モル) である以外は実施例 1 と同様にして、樹状ポリエステル (A - 2) を得た。得られた樹状ポリエステルを実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0159】

実施例 3

カルボン酸反応性単官能化合物を安息香酸グリシジルエステル 34.4 g (0.19 モル) である以外は実施例 1 と同様にして、樹状ポリエステル (A - 3) を得た。得られた樹状ポリエステルを実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

50

【0160】

実施例 4

カルボン酸反応性単官能化合物をネオデカン酸グリシジルエステル 43.0 g (0.19 モル) である以外は実施例 1 と同様にして、樹状ポリエステル (A - 4) を得た。得られた樹状ポリエステルを実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0161】

実施例 5

カルボン酸反応性単官能化合物をオルト酢酸エチル 31.4 g (0.19 モル) である以外は実施例 1 と同様にして、樹状ポリエステル (A - 5) を得た。得られた樹状ポリエステルを実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

10

【0162】

実施例 6

カルボン酸反応性単官能化合物をオルト酢酸エチル 20.9 g (0.13 モル) である以外は実施例 1 と同様にして、樹状ポリエステル (A - 6) を得た。得られた樹状ポリエステルを実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0163】

実施例 7

カルボン酸反応性単官能化合物をフェニルイソシアネート 22.9 g (0.19 モル) である以外は実施例 1 と同様にして、樹状ポリエステル (A - 7) を得た。得られた樹状ポリエステルを実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

20

【0164】

比較例 1

カルボン酸反応性単官能化合物をオルト酢酸エチル 7.85 g (0.05 モル) である以外は実施例 1 と同様にして、樹状ポリエステル (B - 1) を得た。得られた樹状ポリエステルを実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0165】

比較例 2

攪拌翼および留出管を備えた 500 mL の反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 66.3 g (0.48 モル)、4,4' - ジヒドロキシビフェニル 8.38 g (0.045 モル)、テレフタル酸 7.48 g (0.045 モル)、固有粘度が約 0.6 dL / g のポリエチレンテレフタレート 14.41 g (0.075 モル)、トリメシン酸 31.52 g (0.15 モル) を加えておよび無水酢酸 62.48 g (フェノール性水酸基合計の 1.00 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 145 °C で 2 時間反応させた。その後、280 °C まで昇温し、3 時間攪拌し、理論留出量の 91 % の酢酸が留出したところで加熱および攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出した。得られた樹状ポリエステル (B - 2) を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

30

【0166】

比較例 3

原料単量体を、p - ヒドロキシ安息香酸 66.3 g (0.48 モル)、4,4' - ジヒドロキシビフェニル 8.38 g (0.045 モル)、テレフタル酸 7.48 g (0.045 モル)、固有粘度が約 0.6 dL / g のポリエチレンテレフタレート 14.41 g (0.075 モル) および無水酢酸 62.48 g (フェノール性水酸基合計の 1.00 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 145 °C で 2 時間反応させた。その後、280 °C まで昇温し、3 時間攪拌し、理論留出量の 91 % の酢酸が留出したところで加熱および攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出した。

40

【0167】

得られたポリエステルを、乾燥機を用いて 110 °C で 5 時間乾燥した後、ブレンダーを用いて粉碎し、得られたポリエステル粉末を、真空加熱乾燥機を用いて 100 °C で 12 時間加熱真空乾燥した。

【0168】

50

乾燥後の樹状ポリエステル粉末 70 g と、オルト酢酸エチル 4.54 g (0.03 モル) を、攪拌翼を備えた 500 mL の反応容器に仕込み、260 に昇温した。260 で 20 分攪拌した後、内容物を冷水中に吐出した。

得られたポリエステルを実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0169】

【表 1】

表 1

	樹状 ポリエステル	カルボン酸反応性 単官能化合物	分岐点B 含有量 (モル%)	分岐度		数平均 分子量	融点 (°C)	液晶 開始温度 (°C)	剪断応 答 性	末端カルボン 酸基量 ($\times 10^{-6}$ 当量/ g)	300°C重 量減少 (wt%)
				3分岐	2分岐						
実施例1	A-1	2-フェニル-2 -オキソザリジン	20	0.2	0.55	2500	172	131	34	30	3.5
実施例2	A-2	2-オクチル-2 -オキソザリジン	20	0.25	0.5	2800	141	105	29	35	4.2
実施例3	A-3	安息香酸グリンジ ルエステル	20	0.27	0.45	2500	155	118	35	41	4.1
実施例4	A-4	ネオデカン酸グリ ンジルエステル	20	0.25	0.47	3100	131	98	28	44	4.3
実施例5	A-5	オルト酢酸エチル	20	0.27	0.45	2200	176	139	38	23	3.3
実施例6	A-6	オルト酢酸エチル	20	0.26	0.48	2100	179	143	37	70	4.6
実施例7	A-7	フェニルイソシア ネート	20	0.24	0.48	2400	175	129	33	36	3.3
比較例1	B-1	オルト酢酸エチル	20	0.26	0.48	2000	181	150	28	155	8.3
比較例2	B-2	—	20	0.28	0.5	1900	185	159	26	895	9.8
比較例3	B-3	オルト酢酸エチル	—	—	—	3000	251	223	8	74	7.5

【0170】

表 1 から明らかなように、本発明の樹状ポリエステルは、その特異的な樹状構造によ

10

20

30

40

50

って、優れた液晶性を示す。また、分子末端カルボン酸基量が少ないため、耐熱安定性に優れることが分かる。

実施例 8 ~ 18、比較例 4 ~ 7

日本製鋼所社製 T E X 3 0 型 2 軸押出機を用い、熱可塑性樹脂および樹状ポリエステルを表 2 に記載の各割合でドライブレンドした後、メインフィーダーより供給した。カルボン酸反応性単官能化合物（オルト酢酸エチル）はシリンダー開口部より送液ポンプを用いて添加した。シリンダー設定温度 2 8 0 、スクリー回転数 2 0 0 r p m に設定して熔融混練を行い、ダイから吐出されたガットを即座に水浴にて冷却し、ストランドカッターによりペレット化した。得られたペレットを 1 3 0 で 1 2 時間加熱乾燥した後、射出成形（住友重機社製 S G 7 5 H - M I V、シリンダー温度 2 8 0 、金型温度 8 0 ）により各試験片を調製し、下記（3）～（5）の評価を行った。

10

【 0 1 7 1 】

（3）流動性

射出圧力を 3 0 M P a に設定し、2 0 0 m m 長 × 1 0 m m 幅 × 1 m m 厚の棒流動試験片金型を用い、保圧 0 での棒流動長を測定した。流動長が大きいほど流動性に優れることを示している。

【 0 1 7 2 】

（4）貯蔵弾性率

射出成形時の樹脂温度を混練時と同じ温度に設定し、射出速度 3 0 0 m m / s、射出圧力を下限圧 + 1 M P a に設定し、金型温度を 8 0 で、A S T M 1 号ダンベル試験片を成形した。動的粘弾性測定装置（パイブロン）を用い、両持ち曲げ試験（周波数 1 H z ）法により 2 5 での貯蔵弾性率を測定した。

20

【 0 1 7 3 】

（5）分散粒径

射出成形（住友重機社製 S G 7 5 H - M I V）により A S T M 1 号ダンベル片を成形し、その中心部から厚み 8 0 n m の薄片を切削し、透過型電子顕微鏡で観察した。得られた倍率 1 万倍で観察した射出成形品写真中の任意の分散粒子 1 0 0 個の分散部分について画像処理ソフト「Scion Image」（Scion Corporation 社製）を用いて、各々の粒子の最大径と最小径を測定して平均値を求め、その後それら 1 0 0 個の数平均値を求めた。

【 0 1 7 4 】

30

【表 2】

表2

	熱可塑性樹脂 (重量部)	樹状ポリエステル (重量部)	カルボン酸反応性単官能化合物* (重量部)	流動性 (mm)	貯蔵弾性率 (GPa)	分散粒径 (nm)
実施例8	C-1 (100)	A-1 (1)	—	24	3.6	35
実施例9	C-1 (100)	A-2 (1)	—	21	3.4	40
実施例10	C-1 (100)	A-3 (1)	—	24	3.5	40
実施例11	C-1 (100)	A-4 (1)	—	21	3.3	50
実施例12	C-1 (100)	A-5 (1)	—	28	3.6	20
実施例13	C-1 (100)	A-6 (1)	—	24	3.6	25
実施例14	C-1 (100)	A-7 (1)	—	23	3.4	30
実施例15	C-1 (100)	A-5 (2)	—	35	3.2	25
実施例16	C-1 (100)	A-5 (10)	—	42	2.9	45
実施例17	C-1 (100)	B-2 (1)	オルト酢酸エチル(0.33)	29	3.5	20
実施例18	C-1 (100)	B-2 (25)	オルト酢酸エチル(8.3)	65	2.8	50
比較例4	C-1 (100)	—	—	10	2.9	—
比較例5	C-1 (100)	B-1 (1)	—	17	3.3	75
比較例6	C-1 (100)	B-2 (1)	—	14	3.1	90
比較例7	C-1 (100)	B-3 (1)	—	11	2.8	420

*押出成形時添加

【0175】

表2からも明らかなように、本発明の樹状ポリエステルを配合した熱可塑性樹脂組成物は、薄肉流動性に優れ、低圧で成形できるため、バリがでにくい。直鎖のポリエステルや分子末端のカルボン酸基量が多い樹状ポリエステルの配合したもの比べ、流動性や剛性が向上することが明らかである。また、分子末端のカルボン酸基量の少ない樹状ポリエ

10

20

30

40

50

テルは、分散粒子径が小さくなっていることが分かる。2軸押出機を用いた混練時にカルボン酸反応性単官能化合物を添加して得られた熱可塑性樹脂組成物においても、比較例と比べ高い流動性を有しており、同様の効果が得られていることが分かる。

実施例19～31、比較例8～17

日本製鋼所社製TEX30型2軸押出機を用い、熱可塑性樹脂(C-2～C-8)と樹状ポリエステル(A-4、B-2)とを表3または4に記載の各割合でドライブレンドした後、メインフィーダーより供給した。カルボン酸反応性単官能化合物(オルト酢酸エチル、ネオデカン酸グリシジルエステル)はシリンダー開口部より送液ポンプを用いて添加した。一方、ガラス繊維(D-1～D-3)を表3または4に示す配合比でサイドフィーダーから投入し、シリンダー温度を熱可塑性樹脂の融点+20 (C-7は220、C-8は300)、スクリー回転数を200rpmに設定して熔融混練し、ダイから吐出されたガットを即座に水浴にて冷却し、ストランドカッターによりペレット化した。得られたペレットのうち、実施例19～21および29～31、比較例8～10は80で12時間減圧乾燥し、実施例22、23、比較例11、12は80で12時間熱風乾燥し、実施例24～28、比較例13～17は130で12時間加熱乾燥した後、住友重機社製SG75H-MIVに供し、前記(3)～(5)および下記(6)～(7)のとおり、各試験片を成形し、熱可塑性樹脂組成物の評価を行った。結果を表3に示す。

【0176】

(6) 引張強度

ASTM D-638に従って、試験機テンシロンUTA2.5T(ボールドウィン製)により、ASTM1号ダンベル試験片を、室温23、湿度50%の恒温室内にて、試験片間距離114mm、歪み速度10mm/minで引張試験を行い、求めた。

【0177】

(7) 耐衝撃性

ASTM D256に準じて、3mm厚ノッチ付き試験片のアイゾット衝撃強度を、室温23、湿度50%の恒温室内にて測定した。

【0178】

10

20

【表 3】

表3		実施例												
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
熱可塑性樹脂	C-2	重量部	100											
	C-3	重量部	100	100								100	100	100
	C-4	重量部			100	100	100							
	C-5	重量部					100							
	C-6	重量部						100	100					
	C-7	重量部							100	100				
	C-8	重量部								100				
	D-1	重量部							40					
GF	D-2	重量部				40								
	D-3	重量部			40									
	A-5	重量部	1	1	1.4	1	1.4	1	1.4	1	1	1	1	25
樹状ポリエステル	B-2	重量部										0.33		
	オルト酢酸エチル*	重量部												
ネオデカン酸グリシジルエステル*	流動長	重量部											0.62	15.4
	引張強度	mm	195	148	112	183	107	147	79	66	72	196	193	>200
	耐衝撃性	MPa	85	85	192	61	151	69	201	211	51	83	86	79
	*押出成型時添加	J/m	49	43	54	45	96	37	85	159	480	47	50	44

*押出成型時添加

【表 4】

表4		比較例									
		8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
熱可塑性樹脂	C-2 重量部	100									
	C-3 重量部		100								
	C-4 重量部			100							
	C-5 重量部				100						
	C-6 重量部					100					
	C-7 重量部						100				
	C-8 重量部							100			
	C-8 重量部								100		
GF	D-1 重量部								40		
	D-2 重量部					40					
	D-3 重量部			40							
	A-5 重量部										
樹状ポリエステル	流動長	130	105	63	135	65	110	50	35	51	45
	引張強度	78	77	185	55	140	65	190	205	43	60
	耐衝撃性	45	35	50	40	90	28	80	155	450	700

【0180】

表3および表4から明らかなように、本発明の樹状ポリエステルを添加した熱可塑性樹脂組成物は、添加しない場合と比較して、射出成型時の流動性が大幅に向上し、さらに機械物性が向上することが分かる。

【0181】

参考例

本実施例および比較例に用いた熱可塑性樹脂は以下の通りである。

C - 1 ポリエチレンテレフタレート (PET) 東レ製 T - 704 (固有粘度 1.20 dl / g、融点 260)

C - 2 ナイロン 6 (N6) 東レ製 アミラン (商標) CM1010 (融点 225)、

C - 3 ナイロン 66 (N66) 東レ製 アミラン (商標) CM3001 - N (融点 262)、

C - 4 ポリブチレンテレフタレート (PBT) 東レ製 トレコン (商標) 1100S (固有粘度 0.89 dl / g、融点 223)

C - 5 ポリ乳酸 (PLA) 三井化学社製 レイシア (商標) H - 100 (融点 168)

C - 6 ポリフェニレンサルファイド (PPS) 東レ製 トレリナ (商標) M2100 (10
融点 283)

C - 7 ポリカーボネート樹脂 (PC) 出光石油化学社製 タフロン (商標) A1900 (加工温度 300)

C - 8 アクリロニトリル / ブタジエン / スチレン 共重合体 (ABS) 東レ製 トヨラック (商標) T - 100 (加工温度 220)。

【0182】

同様に、ガラス繊維は以下の通りである。

D - 1 日本電気硝子製 ECS03T747H (直径 10.5 μm)

D - 2 日東紡績製 CS3J948 (直径 10 μm)

D - 3 日本電気硝子製 T - 249 (直径 13 μm)

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-146123(JP,A)
特開2008-156618(JP,A)
特開2000-248162(JP,A)
特開平03-237129(JP,A)
特開平03-275715(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G	63/00 - 63/91
C08K	3/00 - 13/08
C08L	1/00 - 101/14