

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101977987 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200980110239. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 03. 16

C08L 67/00(2006. 01)

C08K 5/435(2006. 01)

(30) 优先权数据

2008-073661 2008. 03. 21 JP

2008-206620 2008. 08. 11 JP

(56) 对比文件

WO 2007129527 A1, 2007. 11. 15, 说明书第 0014-0015、0024-0027、0055-0056 段。

JP 平 2-248460 A, 1990. 10. 04, 说明书第 2 页左下栏第 16 行 - 第 4 页右上栏第 11 行。

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010. 09. 21

US 20060270806 A1, 2006. 11. 30, 说明书第 0496-0503 段, 表 3.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2009/055077 2009. 03. 16

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/116499 JA 2009. 09. 24

审查员 李颀

(73) 专利权人 株式会社 ADEKA

地址 日本东京都

(72) 发明人 野村和清

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

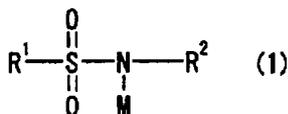
权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

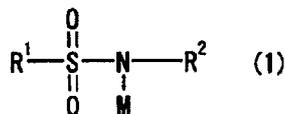
聚酯树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种结晶化速度优异的聚酯树脂组合物。所述聚酯树脂组合物,其相对于 100 质量份的聚酯树脂 (a) 含有 0.001 ~ 5 质量份的下列通式 (1) (通式 (1) 中, M 表示一价的金属原子; R¹和 R²各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 10 的支链或直链烷基、可以具有取代基的碳原子数 3 ~ 30 的环状基; R¹和 R²可以连结而形成环状基) 所示的磺酰胺化合物的金属盐 (b) 和 0.1 ~ 10 质量份的增塑剂 (c)。

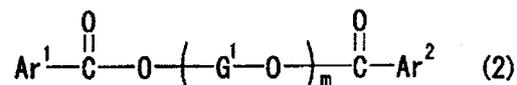


1. 一种聚酯树脂组合物,其特征在于,其相对于 100 质量份的聚酯树脂 (a),含有 0.001 ~ 5 质量份的下述通式 (1) 所示的磺酰胺化合物的金属盐 (b) 和 0.1 ~ 10 质量份的增塑剂 (c),

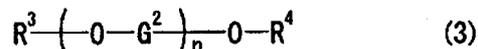


通式 (1) 中, M 表示一价的金属原子, R¹ 和 R² 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 10 的支链或直链烷基、可以具有取代基的碳原子数 3 ~ 30 的环状基, R¹ 和 R² 可以连结而形成环状基;

所述增塑剂 (c) 是如下述通式 (2) 所示的化合物,或如下述通式 (3) 所示的化合物,



通式 (2) 中, Ar¹ 和 Ar² 各自独立地表示可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基, G¹ 表示可以具有支链的碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基, m 表示 2 ~ 30 的整数,连续的 (-G¹-O-) 可以为不同结构,



通式 (3) 中, R³ 和 R⁴ 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 10 的支链或直链烷基、可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基, G² 表示可以具有支链的碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基, n 表示 2 ~ 30 的整数,连续的 (-O-G²-) 可以为不同结构。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述增塑剂 (c) 是平均分子量 1000 以下的由聚乙二醇和安息香酸得到的聚烷二醇的芳香族二酯化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述通式 (1) 中的 M 为钠原子。

4. 根据权利要求 2 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述通式 (1) 中的 M 为钠原子。

5. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述聚酯树脂 (a) 含有选自自由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯组成的组中的至少一种。

聚酯树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯树脂组合物,详细地涉及结晶化速度快而具有优异的成形性的聚酯树脂组合物。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸甲二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乳酸等聚酯树脂具有优异的耐热性、耐化学药品性、力学特性、电气特性,优于在成本与性能方面优异,因此工业上广泛用作纤维、薄膜。进一步具有优异的气体隔离性、卫生性、透明性,因此也广泛用于饮料瓶、化妆品-医药品容器、洗涤剂(detergent)-洗发精容器等。

[0003] 然而,聚酯树脂尽管是结晶性树脂,但通常其结晶化速度极为缓慢,因而成形条件的范围非常狭窄且不易提升加工周期,因此作为成形材料的利用仍受限。另外,成形聚酯树脂所得的成形品的热变形温度低,因而存在使用温度受限的问题。

[0004] 作为提升聚酯树脂的结晶化速度的方法,一般公知为添加成核剂的方法,作为所述成核剂可列举出矿物、有机酸的金属盐、无机盐、金属氧化物等,另外,作为用作结晶成核剂而通用的化合物可列举出安息香酸钠、对叔丁基安息香酸铝、芳香族磷酸酯金属盐等金属盐、二亚苄基山梨糖醇等化合物。

[0005] 而且,以提升在树脂加工温度的流动性为目的,公知有配合树脂低聚物的方法。例如专利文献1中公开了为促进聚酯的结晶化速度而添加松香酸系化合物金属盐的方法。进而专利文献2中公开了将4-氨基苯磺酰胺添加到烯烃树脂中的方法。进一步专利文献3中公开了将磷酸酯金属盐和脂肪族羧酸金属盐添加到结晶性高分子中的方法。

[0006] 另外,专利文献4中公开了使用羧酸的过渡金属盐作为含有聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯的树脂组合物的成核剂的方法。进而专利文献5中公开了使用亚烷基双脂肪酸酰胺、喹吡啶酮化合物作为成核剂而获得聚酯树脂组合物的方法。另外进一步,本申请人在专利文献6中公开了对聚酯树脂使用磺酰胺化合物金属盐的方法。

[0007] 专利文献1:日本特开平08-059968号公报

[0008] 专利文献2:美国专利第3756997号说明书

[0009] 专利文献3:日本特开2005-162867号公报

[0010] 专利文献4:日本特表2002-507648号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2006-113473号公报

[0012] 专利文献6:日本特开2007-327028号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 然而通过专利文献1~5记载的现有公知的添加物,聚酯树脂结晶化速度的改善效果尚未令人满足。另外,添加乙二醇等树脂的低聚物的方法虽多少有助于树脂的结晶化速度,但存在所得成形品力学强度等下降的问题。

[0015] 进一步,专利文献6记载的方法在单独添加结晶成核剂时,虽然在高温状态(215℃~230℃附近)的等温结晶化中显现优异的结晶化速度,但是在塑模成形时急速进行聚酯树脂组合物的冷却的注塑成型中,聚酯树脂组合物的结晶化速度不足,因此要求进一步改善。

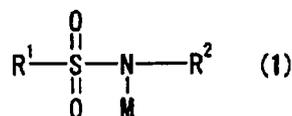
[0016] 本发明的目的是为解决前述现有技术的问题,提供一种结晶化速度优异的聚酯树脂组合物。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明者为解决所述课题进行深入研讨后结果发现,通过对聚酯树脂配合特定的磺酰胺化合物的金属盐与增塑剂可达成所述目的,从而完成本发明。

[0019] 即,本发明的聚酯树脂组合物其特征在于,其相对于100质量份的聚酯树脂(a),含有0.001~5质量份的下述通式(1)所示的磺酰胺化合物的金属盐(b)和0.1~10质量份的增塑剂(c)。

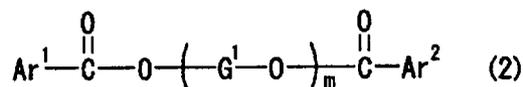
[0020]



[0021] (通式(1)中,M表示一价的金属原子;R¹和R²各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数1~10的支链或直链烷基、可以具有取代基的碳原子数3~30的环状基;R¹和R²可以连结而形成环状基)

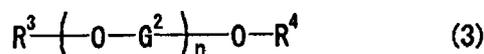
[0022] 另外,本发明的聚酯树脂组合物优选为所述增塑剂(c)是如下述通式(2)所示的化合物,或下述通式(3)所示的化合物。所述增塑剂(c)优选为平均分子量1000以下的由聚乙二醇和安息香酸得到的聚烷二醇的芳香族二酯化合物。

[0023]



[0024] (通式(2)中,Ar¹和Ar²各自独立地表示可以具有取代基的碳原子数6~30的芳基,G¹表示可以具有支链的碳原子数2~4的亚烷基,m表示2~30的整数,连续的(-G¹-O-)可以为不同结构)

[0025]



[0026] (通式(3)中,R³和R⁴各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数1~10的支链或直链烷基、可以具有取代基的碳原子数6~30的芳基,G²表示可以具有支链的碳原子数2~4的亚烷基,n表示2~30的整数,连续的(-O-G²-)可以为不同结构)

[0027] 进而,本发明聚酯树脂组合物中,所述通式(1)中的M优选为钠原子,所述聚酯树脂(a)优选为含有选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯组成的组中的至少一种。

[0028] 发明效果

[0029] 通过在聚酯树脂(a)中配合磺酰胺化合物的金属盐(b)和增塑剂(c)作为结晶成核剂,可提供在急速冷却状态下的结晶化速度快、具有优异成形性的聚酯树脂组合物。

具体实施方式

[0030] 针对本发明的聚酯树脂组合物,进行以下详述。

[0031] 本发明聚酯树脂组合物中使用的聚酯树脂 (a),可使用通常的热塑性聚酯树脂,没有特别限定。可使用例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚环己烷对苯二甲酸二甲醇酯等聚对苯二甲酸烷二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等聚萘二甲酸烷二醇酯等芳香族聚酯;聚酯的构成成份与其他酸成份和/或二醇成份(例如间苯二甲酸、己二酸、癸二酸、戊二酸、二苯甲烷二羧酸、二聚酸之类的酸成份,己二醇、双酚 A、新戊二醇环氧化物加成物之类的二醇成份)经共聚而成的聚醚酯树脂;聚羟基丁酸酯、聚己内酯、聚琥珀酸丁二酯、聚琥珀酸乙二酯、聚乳酸树脂、聚苹果酸、聚二醇酸,聚二噁酮、聚(2-氧环丁酮)等分解性脂肪族聚酯;芳香族聚酯/聚醚嵌段共聚物、芳香族聚酯/聚内酯嵌段共聚物、聚芳酯(PolyArylate)等广义的聚酯树脂。这些中优选使用选自自由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯组成的组中的至少一种。

[0032] 另外,所述热塑性聚酯树脂可以为单独或多种树脂的混合物(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯的混合物等)、或这些的共聚物(例如聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚 1,4-丁二醇的共聚物等),因为显示具有耐热性的特性而特别优选使用熔点 200 ~ 300°C 的物质。

[0033] 作为所述通式 (1) 中 M 的一价金属原子,例如锂、钠、钾等碱金属原子,特别是钠的结晶化作用优异,因而优选使用。

[0034] 作为所述通式 (1) 中的 R¹ 和 R²、以及所述通式 (3) 中的 R³ 和 R⁴ 的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 10 的支链或直链烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、癸基等,所述烷基中的任意 -CH₂- 可以被 -O-, -CO-, -COO-, 或 -SiH₂- 取代,一部分或全部的氢原子可以被卤素原子、烷氧基、氨基、羟基、氰基、羧基、-NM-SO₂-R¹ 或 -SO₂-NM-R² 等取代 (R¹ 和 R² 表示与所述通式 (1) 相同的物质, M 表示钠原子)。

[0035] 所述通式 (1) 中的 R¹ 和 R² 的可以具有取代基的碳原子数 3 ~ 30 的环状基,可为单环、多环、稠环或聚集环 (assembled-ring)。不论芳香族环状基、饱和脂肪族环状基均可使用,环的碳原子可被氧原子、氮原子、硫原子等取代,环的一部分或全部氢原子可以被卤素原子、烷基,烷氧基、氨基、羟基、氰基、羧基、-NM-SO₂-R¹ 或 -SO₂-NM-R² 等取代 (M、R¹ 和 R² 表示与所述通式 (1) 相同的物质)。另外,连接 R¹ 和 R² 可以形成环状基。

[0036] 作为所述环状基,例如吡咯基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并噻唑-1,1-二氧化物基、苯并异噻唑-1,1-二氧化物基、苯并噻唑-3-酮-1,1-二氧化物基、苯并异噻唑-3-酮-1,1-二氧化物基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哌啶基、哌嗪基、吗啉基、苯基、萘基、蒽基、联苯基、三苯基、2-甲基基(邻甲基基、甲基基)、3-甲基基(间甲基基)、4-甲基基(对甲基基)、4-氯苯基、4-羟苯基、3-异丙苯基、4-异丙苯基、4-丁苯基、4-异丁苯基、4-叔丁苯基、4-己苯基、4-环己苯基、4-辛苯基、4-(2-乙基己基)苯基、4-硬脂酰苯基、2,3-二甲苯基(二甲苯基)、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、2,4-二叔丁苯基、2,5-二叔丁苯基、2,6-二叔丁苯基、2,4-二叔戊苯基、2,5-二叔戊苯基、2,

5-二叔辛苯基、2,4-二异丙苯基苯基、环己苯基、联苯基、2,4,5-三甲苯基（均三甲苯基）、4-氨基苯基、5-二甲氨基萘基、6-乙氧基苯并噻唑基、2,6-二甲氧基-4-嘧啶基、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-基、5-甲基-3-异噻唑基等。

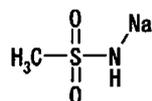
[0037] 作为所述通式 (2) 中的 Ar^1 和 Ar^2 及所述通式 (3) 中的 R^3 和 R^4 的可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基, 例如苯基、甲苯基、萘基、蒽基、联苯基等, 所述芳基中的一部分或全部氢原子可以被卤素原子、烷基、烷氧基、氨基、羟基、氰基、羧基、 $-NM-SO_2-R^1$ 或 $-SO_2-NM-R^2$ 等取代 (M 、 R^1 和 R^2 表示与所述通式 (1) 相同的物质)。

[0038] 作为所述通式 (2) 中的 G^1 和通式 (3) 中的 G^2 的可以具有支链的碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基例如亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚异丁基等, 亚烷基中的氢原子可以被烷氧基、卤素原子、羟基等取代, 所述通式 (2) 的连续的 $(-G^1-O-)$ 可以各自为不同的结构, 所述通式 (3) 的连续的 $(-O-G^2-)$ 可以各自为不同的结构。

[0039] 作为所述通式 (1) 所示的磺酰胺化合物的金属盐 (b) 的优选例, 可列举出例如下述化合物 No. 1 ~ No. 9。

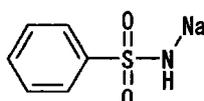
[0040] 化合物 No. 1

[0041]



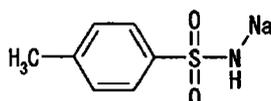
[0042] 化合物 No. 2

[0043]



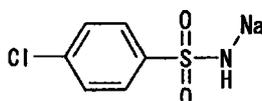
[0044] 化合物 No. 3

[0045]



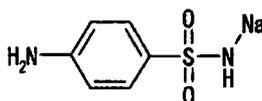
[0046] 化合物 No. 4

[0047]



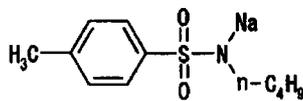
[0048] 化合物 No. 5

[0049]



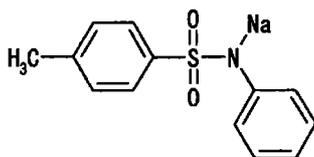
[0050] 化合物 No. 6

[0051]



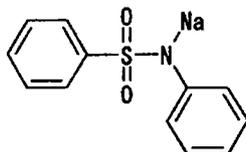
[0052] 化合物 No. 7

[0053]



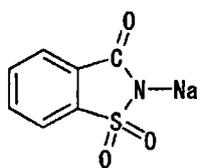
[0054] 化合物 No. 8

[0055]



[0056] 化合物 No. 9

[0057]



[0058] 本发明所述的磺酰胺化合物的金属盐 (b) 相对于 100 质量份的聚酯树脂 (a) 配合 0.001 ~ 5 质量份, 优选为 0.05 ~ 5 质量份, 更优选为 0.1 ~ 3 质量份。当所述配合量少于 0.001 质量份时, 则添加效果不充分, 反之多于 5 质量份则会产生磺酰胺化合物的金属盐 (b) 渗到聚酯树脂组合物的表面等现象。

[0059] 本发明聚酯树脂组合物中, 所述磺酰胺化合物的金属盐 (b) 的平均粒径优选为 10 μm 以下, 特别优选为 5 μm 以下。若超出 10 μm 则对聚酯树脂的结晶化作用不充分。

[0060] 所述通式 (2) 所示的增塑剂 (c) 是以一般公知的方法合成。例如以羟基化合物与芳香族羧酸的脱水缩合反应、羟基化合物与芳香族羧酸酯的酯交换反应、或使用脱卤化氢捕捉剂而使羟基化合物与芳香族羧酸卤化物反应的方法等合成。

[0061] 另外, 所述通式 (3) 所示的增塑剂 (c) 与通式 (2) 所示的增塑剂 (c) 相同, 以一般公知的方法合成。例如使羟基化合物与脂肪酸或芳香族脂肪酸的脱水缩合反应、使羟基化合物与脂肪酸酯或芳香族脂肪酸酯的酯交换反应、或使用脱卤化氢捕捉剂使羟基化合物与脂肪酸卤化物或芳香族脂肪酸卤化物反应的方法等合成。

[0062] 作为所述通式 (2) 或 (3) 所示的增塑剂 (c) 的具体例, 优选如下述表 1 所示的化合物 No. 10 ~ No. 21 的平均分子量 (MW) 100 ~ 1000 的物质, 然而本发明并未受限于这些化合物。

[0063] [表 1]

[0064]

化合物 No.	化合物名
化合物 No. 10	聚乙二醇 (MW300) 单己醚
化合物 No. 11	聚乙二醇 (MW600) 二乙醚

化合物 No. 12	聚乙二醇 (MW400) 二苯醚
化合物 No. 13	聚乙二醇 (MW600) 甲丁醚
化合物 No. 14	聚乙二醇 (MW300) 二-2-乙己醚
化合物 No. 15	聚乙二醇 (MW900) 二-2-乙己醚
化合物 No. 16	聚丙二醇 (MW400) 二-4-甲苯醚
化合物 No. 17	聚四亚甲基二醇 (MW600) 二己醚
化合物 No. 18	聚乙二醇 / 聚丙二醇 (1/1 混合) (MW600) 二癸醚
化合物 No. 19	聚乙二醇 (MW400) 二苯甲酸酯
化合物 No. 20	聚乙二醇 (MW400) 二-4-叔丁基苯甲酸酯
化合物 No. 21	聚乙二醇 (MW400) 二甲醚

[0065] 所述通式 (2) 或 (3) 所示的本发明所述增塑剂 (c) 的添加量, 相对于聚酯树脂 (a) 100 质量份配合 0.1 ~ 10 质量份, 优选为 1 ~ 10 质量份。当少于 0.1 质量份时则添加效果不充分, 多于 10 质量份则会产生增塑剂 (c) 渗到聚酯树脂组合物的表面等现象。

[0066] 另外, 在不损害本发明效果的范围下, 必要时可添加一般使用的其他添加剂于聚酯树脂组合物中。

[0067] 作为其他添加剂可使用酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂等抗氧化剂; 受阻胺系光稳定剂、紫外线吸收剂等光稳定剂; 烃系、脂肪酸系、脂肪族醇系、脂肪族酯系、脂肪族酰胺化合物、脂肪族羧酸金属盐、或其他金属皂系等润滑剂; 重金属钝化剂; 防雾剂; 阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂、两性表面活性剂等抗静电剂; 卤素系化合物; 磷酸酯系化合物; 磷酸酰胺系化合物; 蜜胺系化合物; 氟树脂或金属氧化物; (聚) 磷酸蜜胺、(聚) 磷酸哌嗪等阻燃剂; 玻璃纤维、碳酸钙等填充剂; 颜料; 水滑石、气相二氧化硅、微粒二氧化硅、硅石、硅藻土类、粘土、高岭土、硅藻土、硅胶、硅酸钙、绢云母、高岭石、燧石、长石粉、蛭石、绿坡缕石、滑石、云母、铁滑石 (minnesotaite)、叶蜡石、二氧化硅等硅酸系无机添加剂; 二亚苄基山梨糖醇、双(对甲基亚苄基)山梨糖醇、双(对乙基亚苄基)山梨糖醇、双环 [2.2.1] 庚烷-2,3-二羧酸二钠等结晶成核剂。特别是由苯酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂组成的抗氧化剂具有作为聚酯树脂组合物的防着色剂的效果, 因此优选使用。

[0068] 作为所述苯酚系抗氧化剂, 例如可列举出 2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、硬脂酰(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、二硬脂酰(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)磷酸酯、十三烷基-3,5-二叔丁基-4-羟苯基硫代乙酸酯、硫代二亚乙基双[(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、2-辛基硫代-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟苯氧基)均三嗪、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、双[3,3-双(4-羟基-3-叔丁基)丁酸]二醇酯、4,4'-亚丁基双(2,6-二叔丁

基苯酚)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基)丁烷、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲苄基)苯基]对苯二甲酸酯、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基)异氰尿酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基)异氰尿酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酰氧基乙基]异氰尿酸酯、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基)丙酸酯]甲烷、2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯酰氧基-3-叔丁基-5-甲苄基)苯酚、3,9-双[2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基氢化肉桂酰氧基)-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺旋[5.5]十一烷、三乙二醇双[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苄基)丙酸酯]等。

[0069] 所述苯酚系抗氧化剂的使用量相对于100质量份的聚酯树脂为0.001~10质量份,优选为0.01~5质量份。

[0070] 作为所述磷系抗氧化剂,例如可列举出三苯基磷酸酯、三(2,4-二叔丁基)磷酸酯、三(2,5-二叔丁基)磷酸酯、三(壬苯基)磷酸酯、三(二壬基苯基)磷酸酯、三(单、二混合壬苯基)磷酸酯、二苯基酸性磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基)辛基磷酸酯、二苯基癸基磷酸酯、二苯基辛基磷酸酯、二(壬苯基)季戊四醇二磷酸酯、苯基二异癸基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三(2-乙基己基)磷酸酯、十三烷基磷酸酯、三月桂基磷酸酯、二丁基酸性磷酸酯、二月桂基酸性磷酸酯、三月桂基三硫代磷酸酯、双(新戊二醇)1,4-环己烷二甲基二磷酸酯、双(2,4-二叔丁基)季戊四醇二磷酸酯、双(2,5-二叔丁基)季戊四醇二磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲苄基)季戊四醇二磷酸酯、双(2,4-二叔丁基)季戊四醇二磷酸酯、二硬脂酰季戊四醇二磷酸酯、四(C₁₂₋₁₅混合烷基)-4,4'-异亚丙基二苯基磷酸酯、双[2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基)]-异亚丙基二苯基磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)二磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟基)丁烷三磷酸酯、四(2,4-二叔丁基)联苯二亚磷酸酯、三(2-(2,4,7,9-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷(Phosphepine)-6-基)氧基)乙基)胺、9,10-二氢基-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物、2-丁基-2-乙基丙烷二醇-2,4,6-三叔丁基苯酚单磷酸酯等。

[0071] 所述磷系抗氧化剂的使用量相对于100质量份的聚酯树脂为0.001~10质量份,优选为0.01~5质量份。

[0072] 作为所述硫系抗氧化剂,例如可列举出硫代二丙酸的二月桂基、二肉豆蔻基、肉豆蔻基硬脂酰基、二硬脂酰基酯等硫代二丙酸二烷基酯类和季戊四醇四(β-十二烷基巯基丙酸酯)等多元醇的β-烷基巯基丙酸酯类。

[0073] 所述硫系抗氧化剂的使用量相对于100质量份的聚酯树脂为0.001~10质量份,优选为0.01~5质量份。

[0074] 作为所述受阻胺系光稳定剂,例如可列举出2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、2,2,6,6-四甲基-哌啶基甲基丙烯酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(2,2,

6,6-四甲基-4-哌啶基)-双(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-双(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-丁基-2-(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙二酸酯、3,9-双[1,1-二甲基-2-{三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧基羰基氧基)丁基羰基氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺旋[5.5]十一烷、3,9-双[1,1-二甲基-2-{三(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基氧基)丁基羰基氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺旋[5.5]十一烷、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-吗啉代-均三嗪缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-叔辛基氨基-均三嗪缩聚物、1,5,8,12-四[2,4-双(N-丁基-N-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]均三嗪-6-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,5,8,12-四[2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,6,11-三[2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基氨基]十一烷、1,6,11-三[2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基氨基]十一烷、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二乙酯缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/二溴乙烷缩聚物等。

[0075] 所述受阻胺化合物的使用量相对于 100 质量份的聚酯树脂为 0.001 ~ 10 质量份, 优选为 0.01 ~ 5 质量份。

[0076] 作为所述紫外线吸收剂, 例如可列举出 2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、5,5'-亚甲基双(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)等 2-羟基二苯甲酮类; 2-(2-羟基-5-甲苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛苄基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁苄基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二枯基苄基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-叔辛基-6-苯并三唑基苯酚)、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-羧苄基)苯并三唑的聚乙二醇酯、2-[2-羟基-3-(2-丙烯酰氧基乙基)-5-甲苯基]苯并三唑、2-[2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔丁苄基]苯并三唑、2-[2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔辛苄基]苯并三唑、2-[2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔丁苄基]-5-氯苯并三唑、2-[2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苄基]苯并三唑、2-[2-羟基-3-叔丁基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苄基]苯并三唑、2-[2-羟基-3-叔戊基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苄基]苯并三唑、2-[2-羟基-3-叔丁基-5-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)苄基]-5-氯苯并三唑、2-[2-羟基-4-(2-甲基丙烯酰氧基甲基)苄基]苯并三唑、2-[2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)苄基]苯并三唑、2-[2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)苄基]苯并三唑等 2-(2-羟苄基)苯并三唑类; 2-(2-羟基-4-甲氧基苄基)-4,6-二苄基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基苄基)-4,6-二苄基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苄基)-4,6-双(2,4-二甲苄基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(3-C12~13 混合烷氧基-2-羟基丙氧基)苄基]-4,6-双(2,4-二甲苄基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苄基]-4,6-双(4-甲苄基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基-3-烯丙基苄基)-4,6-双(2,4-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(2-羟基-3-甲基-4-己氧基苄基)-1,3,5-三嗪等 2-(2-羟苄基)-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪类; 苄基水杨酸酯、间苯二酚单苯甲酸酯、2,4-二叔丁苄基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、辛基(3,5-二叔丁

基-4-羟基)苯甲酸酯、十二烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十四烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十六烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十八烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、山萘基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯等苯甲酸酯类;2-乙基-2'-乙氧基草酰苯胺;2-乙氧基-4'-十二烷基草酰苯胺等取代草酰苯胺类;乙基- α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸酯、甲基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧基苯基)丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯类;各种金属盐或金属螯合剂、特别系镍或铬的盐或螯合剂类等。

[0077] 所述紫外线吸收剂的使用量相对于100质量份的聚酯树脂为0.001~10质量份,优选为0.01~5质量份。

[0078] 作为所述润滑剂所使用的脂肪族酰胺化合物,例如可列举出月桂酸酰胺、硬脂酸酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、蓖麻醇酸酰胺、12-羟基硬脂酸酰胺等单脂肪酸酰胺类;N,N'-乙撑双月桂酸酰胺、N,N'-甲撑双硬脂酸酰胺、N,N'-乙撑双硬脂酸酰胺、N,N'-乙撑双油酸酰胺、N,N'-乙撑双山萘酸酰胺、N,N'-乙撑双-12-羟基硬脂酸酰胺、N,N'-丁撑双硬脂酸酰胺、N,N'-六亚甲基双硬脂酸酰胺、N,N'-六亚甲基双油酸酰胺、N,N'-苯二甲基双硬脂酸酰胺等N,N'-双脂肪酸酰胺类;硬脂酸单羟甲基酰胺、椰子油脂肪酸单乙醇酰胺、硬脂酸二乙醇酰胺等烷基醇酰胺类;N-油基硬脂酸酰胺、N-油基油酸酰胺、N-硬脂酰硬脂酸酰胺、N-硬脂酰油酸酰胺、N-油基棕榈酸酰胺、N-硬脂酰芥酸酰胺等N-取代脂肪酸酰胺类;N,N'-二油基己二酸酰胺、N,N'-二硬脂酰己二酸酰胺、N,N'-二油基癸二酸酰胺、N,N'-二硬脂酰癸二酸酰胺、N,N'-二硬脂酰对苯二甲酸酰胺、N,N'-二硬脂酰间苯二甲酸酰胺等N,N'-取代二羧酸酰胺类。这些可单独使用1种,可以混合2种以上使用。

[0079] 所述润滑剂的使用量相对于100质量份的聚酯树脂,优选为0.01~30质量份,更优选为0.1~20质量份。

[0080] 作为所述阻燃剂,例如可列举出磷酸三苯酯、苯酚-间苯二酚-氧基氯化磷缩合物、苯酚-双酚A-氧基氯化磷缩合物、2,6-二甲苯酚-间苯二酚-氧基氯化磷缩合物等磷酸酯;苯胺-氧基氯化磷缩合物、苯酚-苯二甲胺(xylylenediamine)-氧基氯化磷缩合物等磷酸酰胺;膦腈;十溴化二苯醚、四溴双酚A等卤素系阻燃剂;磷酸蜜胺、磷酸哌嗪、焦磷酸蜜胺、焦磷酸哌嗪、聚磷酸蜜胺、聚磷酸哌嗪等含氮有机化合物的磷酸盐;红磷或经表面处理、被微胶囊化的红磷;氧化锑、硼酸锌等阻燃助剂;聚四氟乙烯、硅树脂等防滴剂等,相对于100质量份的所述聚酯,优选为1~30质量份,更优选为5~20质量份。

[0081] 本发明聚酯树脂组合物中,将磺酰胺化合物的金属盐(b)和增塑剂(c)配合到所述聚酯树脂(a)中的方法,并未特别限定,可依现有公知的方法进行。例如可以以干混混合所述聚酯的粉末或颗粒与(b)和(c),也可以将一部分(b)和(c)预混合后,与残留的成份进行干混。进行干混后,可使用例如研磨辊、班伯里密炼机、高速混合机等进行混合,使用单螺杆或双螺杆挤出机等进行混炼。一般于200~350℃左右的温度进行所述混炼。另外,可以使用在聚酯的聚合阶段添加(b)和(c)的方法、可以使用预先制作高浓度含有(b)和(c)的母料,将所述母料加入聚酯树脂的方法等。

[0082] 本发明聚酯树脂组合物,与一般塑料同样地主要用作各种成形品的成形材料。

[0083] 使本发明聚酯树脂组合物进行成形时,可进行与一般塑料同样的挤出成型、注射成型、吹塑成型、真空成型、压缩成型等成型,能够易于获得片、棒、瓶、容器等各种成形品。

[0084] 另外,本发明的聚酯树脂组合物可以配合玻璃纤维,碳纤维等,制成纤维强化塑

料。

[0085] 实施例

[0086] 以下列举制造例和实施例,进一步具体的说明本发明,但本发明并未受限于这些制造例和实施例。另外,制造例是指本发明所述的树脂组合物的制造方法,实施例表示所得树脂组合物的评价。

[0087] [制造例 1]

[0088] 相对于 100 质量份的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂 (TR-8550 ;帝人化成 (株) 制), 配合 0.3 质量份的下表 2 所示的结晶成核剂和 5 质量份的增塑剂而得聚酯树脂组合物, 将其进行混合后, 在 140℃ 减压干燥所述聚酯树脂组合物 3 小时, 接着, 利用双螺杆挤出机在圆筒温度 260℃ 混炼聚酯树脂组合物而获得颗粒。在 140℃ 干燥所得颗粒 3 小时后, 实施下述所示的评价。另外, 表中的“化合物 No.” 对应前述的 No. 1 ~ 21。

[0089] (1) 半结晶化时间

[0090] 刮取 5mg 的上述方法所得的颗粒, 放入示差扫描热量测定用的铝制盘 (pan), 在加热至 280℃ 的加热器中加热 1 分钟, 恢复到室温后, 将盘加盖, 制成试样。进而在加热至 280℃ 的加热器中加热 30 秒后, 在干冰 / 甲醇的混合溶剂中浸渍 3 秒而骤冷, 使用所得试样在示差扫描热量测定机 (ダイヤモンド ; パーキンエルマー社制) 中求出半结晶化时间 (秒)。

[0091] 测定为立刻以 100℃ /min 加热骤冷的试样至 110℃, 达到 110℃ 后保持所述温度 30 分钟, 求出达到聚酯树脂组合物结晶化所需吸热焓热量的一半的时间, 将此作为半结晶化时间 (秒)。这些结果如下表 2 所述。

[0092] [表 2]

[0093]

	结晶成核剂	增塑剂	半结晶化时间 (秒)
实施例1	化合物No.3	化合物No.19	19
实施例2	化合物No.7	化合物No.19	22
比较例1	对照 ¹⁾	-	>600
比较例2	化合物No.3	-	119
比较例3	化合物No.7	-	111
比较例4	-	化合物No.19	64

[0094] 1) 对照 : 未配合结晶成核剂

[0095] 制造例 2

[0096] 制造例 1 中, 除使配合变更为下述表 3 所示的结晶成核剂 0.3 质量份、增塑剂 3 质量份, 使双螺杆挤出机的圆筒温度变更为 270℃ 之外, 与制造例 1 同样进行, 求出所得聚酯树脂组合物的半结晶化时间 (秒)。其中, 评价中使用的加热器不是加热到 280℃ 而是 290℃ 的加热器。这些结果如下表 3 所述。

[0097] [表 3]

[0098]

	结晶成核剂	增塑剂	半结晶化时间 (秒)
实施例3	化合物No.7	化合物No.21	51
实施例4	化合物No.9	化合物No.21	45
实施例5	化合物No.9	化合物No.19	43
比较例5	对照	-	>600
比较例6	化合物No.7	-	128
比较例7	化合物No.9	-	138
比较例8	-	化合物No.21	326
比较例9	-	化合物No.19	403

[0099] 由表 2 和表 3 可确定,添加并用磺酰胺化合物的金属盐 (b) 和增塑剂 (c) 的本发明聚酯树脂组合物,与单独添加磺酰胺化合物的金属盐相比较,结晶化速度显著提升。

[0100] 根据上述可确定本发明中,通过对聚酯树脂 (a) 添加并用磺酰胺化合物的金属盐 (b) 和增塑剂 (c),可获得结晶化促进优异的聚酯树脂组合物。