

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成23年2月10日(2011.2.10)

【公開番号】特開2009-155490(P2009-155490A)

【公開日】平成21年7月16日(2009.7.16)

【年通号数】公開・登録公報2009-028

【出願番号】特願2007-335697(P2007-335697)

【国際特許分類】

C 08 G 63/91 (2006.01)

C 08 L 67/03 (2006.01)

C 08 L 101/00 (2006.01)

【F I】

C 08 G 63/91

C 08 L 67/03

C 08 L 101/00

【手続補正書】

【提出日】平成22年12月16日(2010.12.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

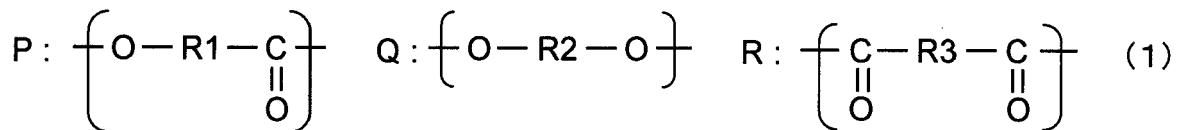
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

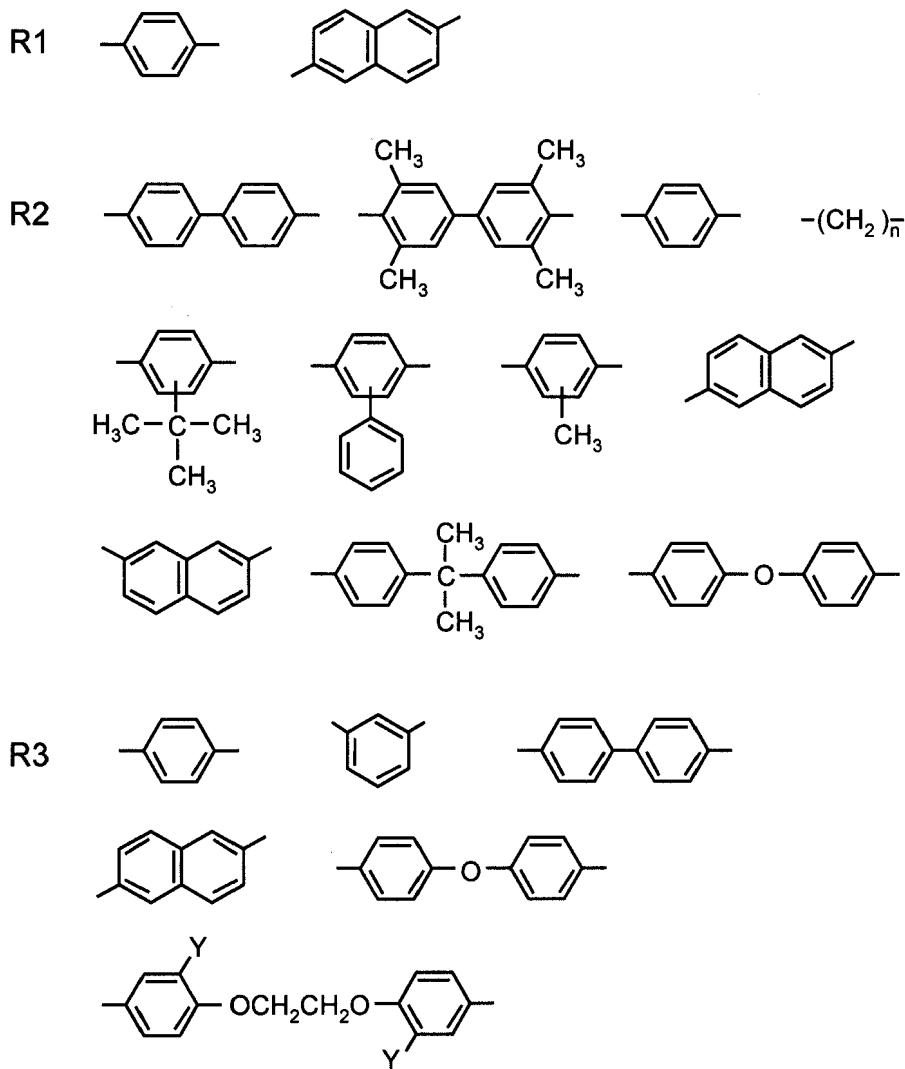
芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(Q)、芳香族ジカルボニル単位(R)および3官能以上の芳香族有機残基(B)とを含み、P、QおよびRは下式(1)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位であり、Bの含有量が樹状ポリエステルを構成する全单量体に対して7.5~50モル%の範囲にあり、構造単位P、QおよびRの平均含有量をそれぞれp、qおよびrとしたときに、p/qが5/95以上、かつ、p/rが5/95以上であり、分子末端構造に不飽和二重結合、エポキシ基、ニトロ基、スルホン酸基、シリル基、炭素数8以上のアルキル基、およびハロゲン原子から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する樹状ポリエステル。

【化1】



(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】

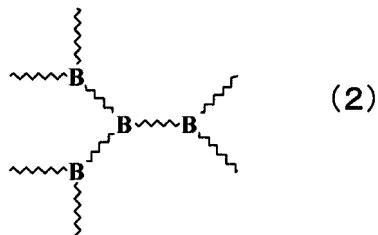


(ただし、式中Yは、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種である。式中nは2~8の整数である。)

【請求項2】

式(2)で示される基本骨格を有する請求項1に記載の樹状ポリエステル。

【化3】

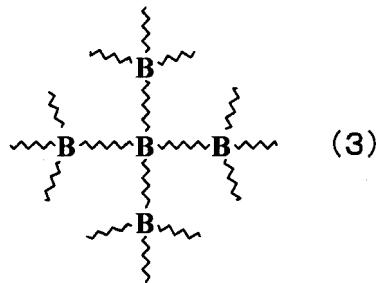


(ここで、Bは3官能化合物の残基であり、B-B間は上式(1)で表される構造単位を介して、もしくはエステル結合および/またはアミド結合により直接、結合している。)

【請求項3】

式(3)で示される基本骨格を有する請求項1に記載の樹状ポリエステル。

【化4】



(ここで、Bは4官能化合物の残基であり、B-B間は上式(1)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4】

請求項1～3のいずれかに記載の樹状ポリエステル0.01～99重量部と熱可塑性樹脂100重量部とを配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

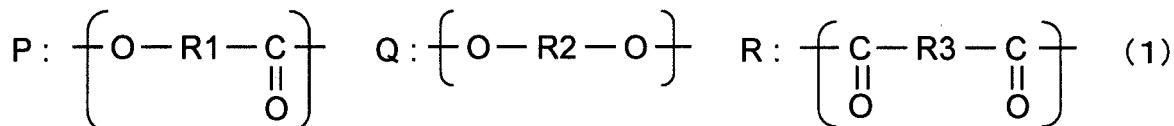
【請求項5】

請求項4に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品。

【請求項6】

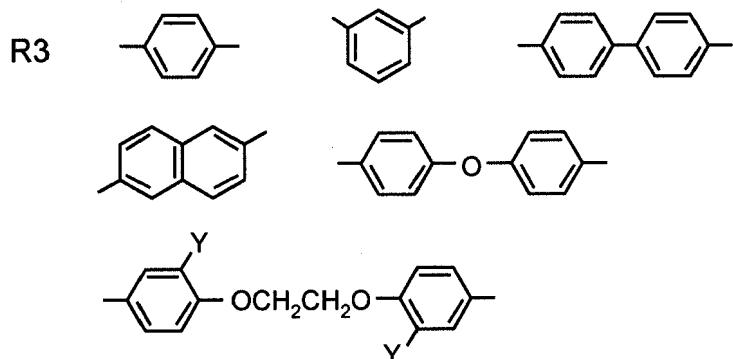
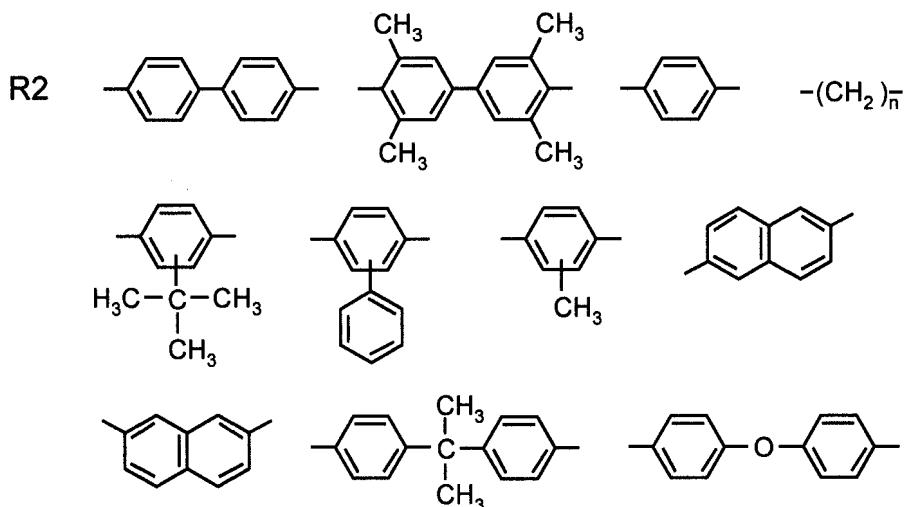
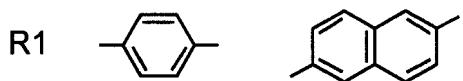
下式(1)で表される芳香族オキシカルボニル単位(P)、芳香族および/または脂肪族オキシ単位(Q)、芳香族ジカルボニル単位(R)および3官能以上の芳香族有機残基(B)を与える单量体を、Bの含有量が樹状ポリエステルを構成する全单量体に対して7.5～50モル%の範囲にあり、構造単位P、QおよびRの平均含有量をそれぞれp、qおよびrとしたときに、p/qが5/95以上、かつ、p/rが5/95以上となるよう反応させた後、末端に不飽和二重結合、エポキシ基、ニトロ基、スルホン酸基、シリル基、炭素数8以上のアルキル基、およびハロゲン原子から選ばれる少なくとも1種の官能基を含む化合物を反応させる樹状ポリエステルの製造方法。

【化5】



(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6】



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

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

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官能以上の芳香族有機残基(B)とを含み、P、QおよびRは下式(1)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位であり、Bの含有量が樹状ポリエステルを構成する全単量体に対して7.5~50モル%の範囲にあり、構造単位P、QおよびRの平均含有量をそれぞれ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、分子末端構造に不飽和二重結合、エポキシ基、ニトロ基、スルホン酸基、シリル基、炭素数8以上のアルキル基、およびハロゲン原子から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する樹状ポリエステル、

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

(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)式(2)で示される基本骨格を有する(1)に記載の樹状ポリエステル、

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

(ここで、Bは芳香族3官能化合物の残基であり、B-B間は上式(1)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。)

(3)式(3)で示される基本骨格を有する(1)に記載の樹状ポリエステル、

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

(ここで、Bは芳香族4官能化合物の残基であり、B-B間は上式(1)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。)

(4)(1)~(3)のいずれかに記載の樹状ポリエステル0.01~99重量部と熱可塑性樹脂100重量部とを配合してなる熱可塑性樹脂組成物、

(5)(4)に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品、

(6)前記式(1)で表される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官能以上の芳香族有機残基(B)を与える单量体を、Bの含有量が樹状ポリエステルを構成する全单量体に対して7.5~50モル%の範囲にあり、構造単位P、QおよびRの平均含有量をそれぞれ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以上となるように反応させた後、末端に不飽和二重結合、エポキシ基、ニトロ基、スルホン酸基、シリル基、炭素数8以上のアルキル基、およびハロゲン原子から選ばれる少なくとも1種の官能基を含む化合物を反応させる樹状ポリエステルの製造方法。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

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）、芳香族ジカルボニル単位（R）および3官能以上の芳香族有機残基（B）を含むことを特徴とする。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

本発明の樹状ポリエステルは、3官能以上の芳香族有機残基（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分岐以上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、例えば末端構造を修飾するため、末端に他の構造が含まれていてもよい。また、樹状ポリエステル中には、Bが有する官能基が全て反応している構造と部分的に反応している構造とが混在していてもよい。好ましくはBの有する官能基が全て反応した構造が、B全体に対して10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは15モル%以上であり、さらに好ましくは20モル%以上である。好ましくは、Bは3官能または4官能化合物の芳香族有機残基であり、上記3分岐の基本骨格を模式的に示すと、下式（5）で示される。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

3官能の芳香族有機残基Bとしては、カルボキシリル基、ヒドロキシリル基、アミノ基を含有する芳香族化合物の残基であることが好ましく、例えば、トリメシン酸、トリメリット酸、4-ヒドロキシ-1,2-ベンゼンジカルボン酸、フロログルシノール、レゾルシン酸、トリカルボキシナフタレン、ジヒドロキシナフトエ酸、アミノフタル酸、5-アミノイソフタル酸、アミノテレフタル酸、ジアミノ安息香酸、メラミンなどの残基が好ましく用いられる。さらに好ましくは、トリメシン酸、-レゾルシン酸の残基であり、最も好ましくはトリメシン酸の残基である

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

4官能以上の芳香族有機残基Bとしては、カルボキシリル基、ヒドロキシリル基、アミノ基を含有する芳香族化合物の残基であることが好ましく、例えば1,2,4,5-ベンゼンテトラオ-ル、1,2,3,4-ベンゼンテトラオ-ル、1,2,3,5-ベンゼンテトラオ-ル、1,2,3,4,5,6-ベンゼンヘキサンオ-ル、2,2',3,3'-テトラヒドロキシビフェニル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシビフェニル、3,3',4,4'-テトラヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'-テトラヒドロキシビフェニル、2,3,6,7-ナフタレンテ

トラオール、1，4，5，8-ナフタレンテトラオール、ピロメリット酸、メロファン酸、ブレニト酸、メリット酸、2，2'，3，3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2，2'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3，3'，5，5'-ビフェニルテトラカルボン酸、2，3，6，7-ナフタレンテトラカルボン酸、1，4，5，8-ナフタレンテトラカルボン酸、2，3，6，7-ナフタレンテトラオール、1，4，5，8-ナフタレンテトラオール、1，2，4，5，6，8-ナフタレンヘキサオール、1，2，4，5，6，8-ナフタレンヘキサカルボン酸、没食子酸、1，2，4，5-テトラアミノベンゼン、1，2，3，4-テトラアミノベンゼン、1，3，4，5-テトラアミノベンゼン、3，4，5-トリアミノフェノール、2，3，5-トリアミノフェノール、3，4，5-トリアミノ安息香酸、などの芳香族化合物の残基が挙げられる。この中でも、1，2，4，5-ベンゼンテトラオール、1，2，3，4-ベンゼンテトラオール、1，2，3，5-ベンゼンテトラオール、ピロメリット酸、メロファン酸、ブレニト酸、没食子酸などの残基が好ましく、没食子酸の残基が特に好ましい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

3官能以上の芳香族有機残基(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の末端官能基数が減少し、樹状構造に起因する効果を十分に得られず、熱可塑性樹脂に配合した際の物性向上効果や成形加工性向上効果が十分に得たれないため好ましくない。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、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。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

また、芳香族有機残基Bの含有量は、樹状ポリエステルを構成する全单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。芳香族有機残基Bの含有量の上限としては、50モル%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。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

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、例えばヘキサフルオロイソプロパノール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。