

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5309896号
(P5309896)

(45) 発行日 平成25年10月9日 (2013. 10. 9)

(24) 登録日 平成25年7月12日 (2013. 7. 12)

(51) Int. Cl. F I
CO 8 L 101/00 (2006. 01) CO 8 L 101/00
CO 8 L 67/00 (2006. 01) CO 8 L 67/00

請求項の数 9 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2008-279918 (P2008-279918)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成20年10月30日 (2008. 10. 30)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2009-132896 (P2009-132896A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成21年6月18日 (2009. 6. 18)	(72) 発明者	濱口 美都繁
審査請求日	平成23年10月18日 (2011. 10. 18)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
(31) 優先権主張番号	特願2007-284120 (P2007-284120)		レ株式会社名古屋事業場内
(32) 優先日	平成19年10月31日 (2007. 10. 31)	(72) 発明者	横江 牧人
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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 阪野 誠司

最終頁に続く

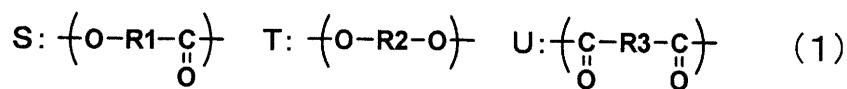
(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、非晶性ポリアミド樹脂、ポリフェニレンスルフィドスルホン樹脂から選ばれる少なくとも1種の非晶性樹脂 (a) 5 ~ 95 重量%および結晶性ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ABS樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂 (b) 5 ~ 95 重量%からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、下式 (1) で表される芳香族オキシカルボニル単位 (S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位 (T)、および、芳香族ジカルボニル単位 (U) から選ばれる少なくとも1種の構造単位と3官能または4官能の芳香族有機残基 (D) とを含み、S、T、UおよびDの含有量の合計に対して、Dの含有量が7.5 ~ 50 モル%の範囲にあり、構造単位S、T、Uの平均モル含有量をそれぞれp、q、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、熔融液晶性を示す樹状ポリエステル樹脂 (c) を0.01 ~ 30 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【化 1】



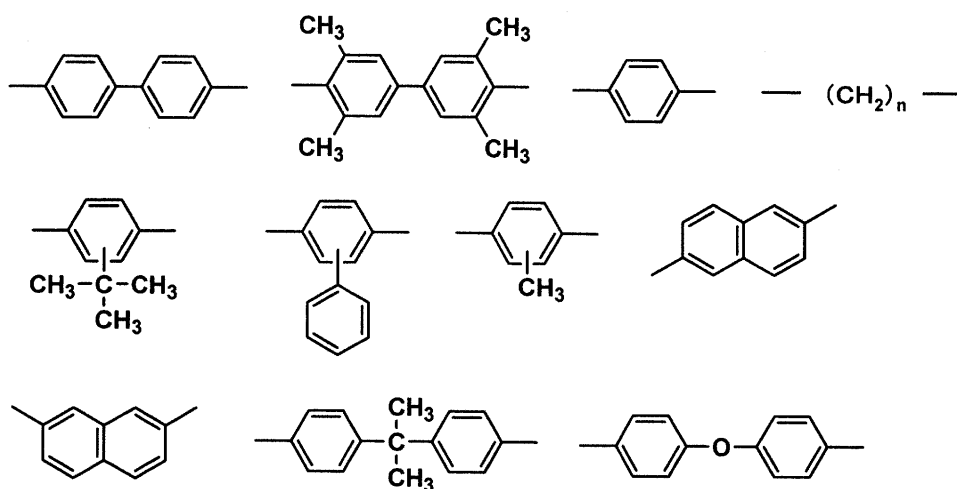
(ここで、R 1、R 2およびR 3は、それぞれ下式で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位である。)

【化 2】

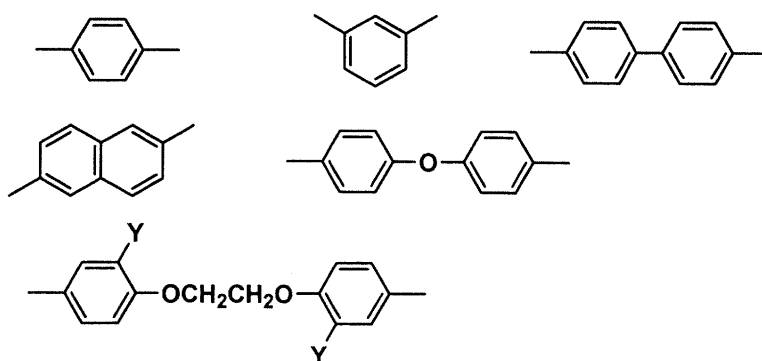
R1:



R2:



R3:



(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】

前記樹状ポリエステル樹脂 (c) が、下式 (2) で示される基本骨格を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

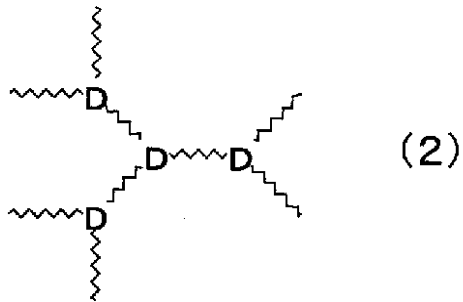
10

20

30

40

【化 3】



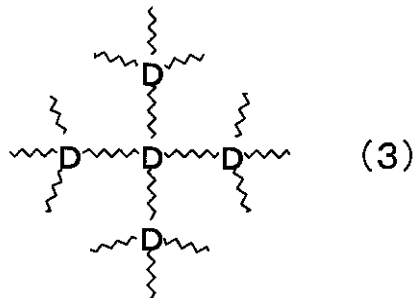
10

(ここで、Dは3官能化合物の有機残基であり、D - D間は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、前記S、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合している。)

【請求項 3】

前記樹状ポリエステル樹脂(c)が、下式(3)で示される基本骨格を含有することを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化 4】



20

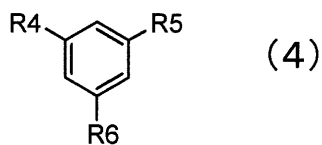
(ここで、Dは4官能化合物の有機残基であり、D - D間はエステル結合および/またはアミド結合により直接、あるいは、前記S、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合している。)

30

【請求項 4】

前記樹状ポリエステル樹脂(c)の有機残基Dが下式(4)で表される化合物の有機残基であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化 5】



40

R4、R5、R6= -COOHまたは-OHまたは-NH₂

【請求項 5】

前記熱可塑性樹脂(b)が結晶性ポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記非晶性樹脂(a)がポリフェニレンエーテル樹脂であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項1~6いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を溶融成形してなる成形品。

50

【請求項 8】

溶融成形が、射出成形、射出圧縮成形および圧縮成形から選ばれるいずれかである請求項 7 に記載の成形品。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形品に関するものであり、詳しくは機械物性および耐熱性に優れ、かつ流動性が著しく改良された熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形品に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂、特に機械的特性、熱的性質に優れるエンジニアリングプラスチックはその優れた特性を活かして様々な用途において使用されている。エンジニアリングプラスチックの一種であるポリアミド樹脂は機械特性と靱性のバランスに優れることから射出成形用を中心として各種電気・電子部品、機械部品および自動車部品などの用途に使用され、ポリブチレンテレフタレート（以下 PBT と称する）は、成形性、耐熱性、機械的性質および耐薬品性を活かして自動車や電気・電子機器のコネクター、リレー、スイッチなどの工業用成形品の材料として使用されている。また、これらエンジニアリングプラスチックは多種多様な用途に展開されるため、単独で十分な特性を発現できないことも多く、それらの不足する特性を改良するために異種の樹脂と溶融混合して用いられることが多い（特許文献 1 ～ 3 など）。しかし異種の樹脂を混練した場合には機械特性の向上と共に流動性が大きく低下し良好な製品が得られない場合がある。近年では、自動車大型部品のモジュール化、軽量化に伴う成形品薄肉化に対応するため使用される材料として流動性が重要視されており、特許文献 4 ～ 8 には、ハイパーブランチポリマーを用いる樹脂組成物が記載されており、ある程度の流動性改良効果を有するものの、昨今の自動車大型部品のモジュール化、軽量化に伴う成形品薄肉化に対応するためは更なる良流動化手法の開発が求められている。

20

【特許文献 1】特開 2007 - 186704 号公報（請求項）

30

【特許文献 2】特開 2006 - 328287 号公報（請求項）

【特許文献 3】特開 2007 - 197695 号公報（請求項）

【特許文献 4】特表 2005 - 520028 号公報（請求項）

【特許文献 5】国際公開第 2005 / 75563 号公報（請求項）

【特許文献 6】国際公開第 2005 / 75565 号公報（請求項）

【特許文献 7】国際公開第 2006 / 42705 号公報（請求項）

【特許文献 8】欧州特許第 142360 号公報（請求項）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

40

本発明は、機械物性、耐熱性に優れ、かつ流動性が改良された熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、次のような手段を採用するものである。

1. ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、非晶性ポリアミド樹脂、ポリフェニレンスルフィドスルホン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の非晶性樹脂（a）5 ～ 95 重量%および結晶性ポリアミド樹脂、ポリエチレン

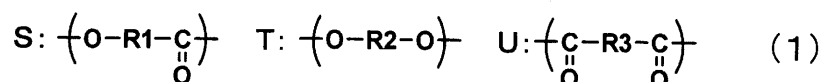
50

テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ABS樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(b)5～95重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して、下式(1)で表される芳香族オキシカルボニル単位(S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(T)、および、芳香族ジカルボニル単位(U)から選ばれる少なくとも1種の構造単位と3官能または4官能の芳香族有機残基(D)とを含み、S、T、UおよびDの含有量の合計に対して、Dの含有量が7.5～50モル%の範囲にあり、構造単位S、T、Uの平均モル含有量をそれぞれp、q、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、熔融液晶性を示す樹状ポリエステル樹脂(c)を0.01～30重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

10

【0005】

【化1】



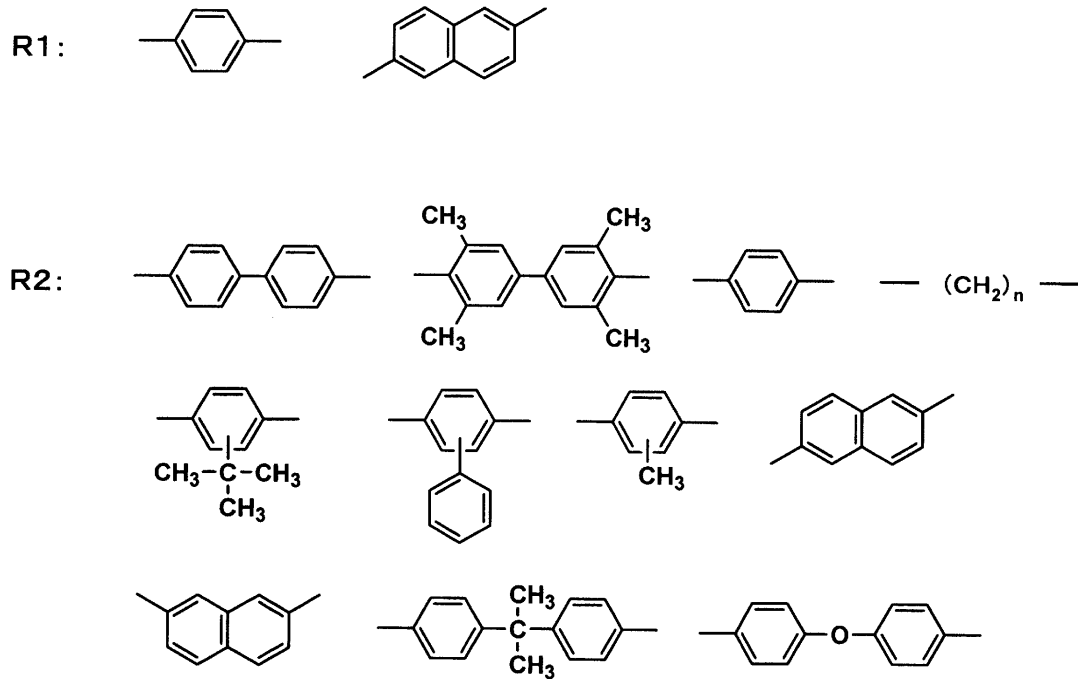
【0006】

(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。)

【0007】

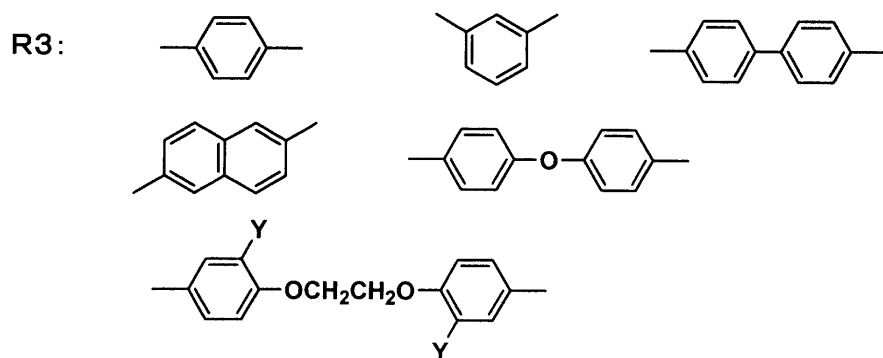
20

【化 2】



10

20



30

【0008】

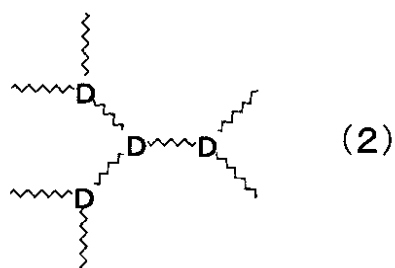
(ただし、式中Yは、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種である。式中nは2～8の整数である。)

2. 前記樹状ポリエステル樹脂(c)が、下式(2)で示される基本骨格を含有することを特徴とする上記1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0009】

【化 3】

40



【0010】

(ここで、Dは3官能化合物の有機残基であり、D-D間はエステル結合および/または

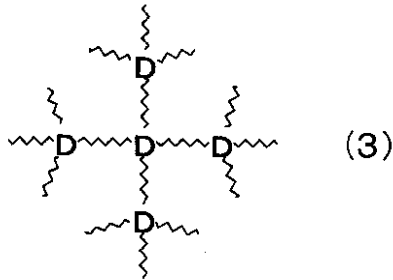
50

アミド結合により直接、あるいは、前記 S、T および U から選ばれる構造単位を介して結合している。))

3. 前記樹状ポリエステル樹脂 (c) が、下式 (3) で示される基本骨格を含有することを特徴とする上記 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0011】

【化4】



10

【0012】

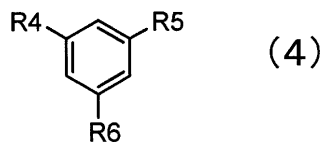
(ここで、D は 4 官能化合物の有機残基であり、D - D 間はエステル結合および / またはアミド結合により直接、あるいは、前記 S、T および U から選ばれる構造単位を介して結合している。)

4. 前記樹状ポリエステル樹脂 (c) の有機残基 D が下式 (4) で表される化合物の有機残基であることを特徴とする上記 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

20

【0013】

【化5】



R4, R5, R6 = -COOH または -OH または -NH₂

【0014】

30

5. 前記熱可塑性樹脂 (b) が結晶性ポリアミド樹脂であることを特徴とする上記 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. 前記非晶性樹脂 (a) がポリフェニレンエーテル樹脂であることを特徴とする上記 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. 上記 1 ~ 6 いずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物を熔融成形してなる成形品。

8. 熔融成形が、射出成形、射出圧縮成形および圧縮成形から選ばれるいずれかである上記 7 に記載の成形品。

9. 上記 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム。

【発明の効果】

【0015】

40

本発明によれば、流動性に優れ、機械特性、耐熱性が高度にバランスされた熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、流動性が良好であり、通常の射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、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)、機械的性質を有する成形品、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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の熱可塑性樹脂組成物はポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、非晶性ポリアミド樹脂、ポリ

50

フェニレンスルフィドスルホン樹脂から選ばれる少なくとも１種の非晶性樹脂（a）を含有することが必須である。

【００１７】

本発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、カーボネート結合を有する樹脂であり、例えば芳香族二価フェノール系化合物とホスゲン、または炭酸ジエステルとを反応させることにより得られる熱可塑性樹脂が挙げられる。ポリカーボネート樹脂は、メチレンクロライド中１．０ｇ／ｄｌの濃度、２０℃で測定した対数粘度が０．２～３．０ｄｌ／ｇ、特に０．３～１．５ｄｌ／ｇの範囲ものが好ましく用いられる。ここで二価フェノール系化合物としては、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジフェニル）ブタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジエチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジエチルフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１－フェニル－１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン等が使用でき、これら単独あるいは混合物として使用することができる。

【００１８】

ポリカーボネートの末端基量については特に規定されないが、本発明の効果をより発現させるためには、フェノール性末端基（ E_p ）と非フェノール性末端基（ E_N ）の当量比（ E_p ）／（ E_N ）が１／１９以下であるポリカーボネート樹脂を用いることが好ましく、より好ましくは１／４０以下であり、さらに好ましくは１／７０以下である。

【００１９】

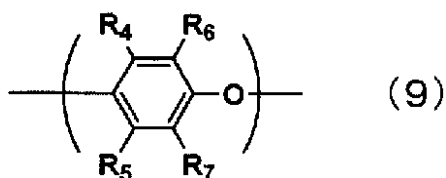
ポリカーボネート樹脂の末端基の測定は、例えば、ポリカーボネート樹脂を酢酸酸性塩化メチレンに溶解し、四塩化チタンを加え、生成した赤色錯体を５４６ｎｍで測光定量して行うことができる。

【００２０】

本発明で用いられるポリフェニレンエーテル樹脂は、下記構造単位（９）で表される熱可塑性樹脂であり、クロロホルム中、３０℃で測定した固有粘度が０．０１～０．８０ｄｌ／ｇの重合体が好ましく用いられる。

【００２１】

【化６】



【００２２】

（ $R_4 \sim R_7$ は、水素、ハロゲン、炭素数１～１０の脂肪族基、芳香族基、脂環式基、スルホニル基、ニトロ基などの基が挙げられ、これらはそれぞれ同じであっても異なってもよい。）

【００２３】

$R_4 \sim R_7$ の具体例としては、水素、塩素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、アリル、ブチル、フェニル、ベンジル、メチルベンジル、クロルメチル、シアノメチル、シアノメトキシ、エトキシ、フェノキシ、ニトロなどの基が挙げられ、これらはそれぞれ同じであっても異なってもよい。

【００２４】

具体的には、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレン）エーテル、２，６－ジメチルフェノール／２，４，６－トリメチルフェノール共重合体、２，６－ジメチルフェノ

ール / 2 , 3 , 6 - トリエチルフェノール共重合体などが挙げられる。また、ポリフェニレンエーテル系樹脂は、グラフト構造を有していても良く、別の第三成分を添加して部分的に変性改質したものでも用いることができる。ポリフェニレンエーテル系樹脂は、その末端基構造、量に関わりなく好ましく使用することができるが、例えばポリスチレンや環状ポリオレフィン系樹脂などを添加して、それらとの相溶性改良のために、もしくは別の目的で無水マレイン酸やグリシジルメタクリレートなどの反応性基を有する化合物を適量添加した変性ポリフェニレンエーテルを用いた場合でも好ましく用いることができる。

【 0 0 2 5 】

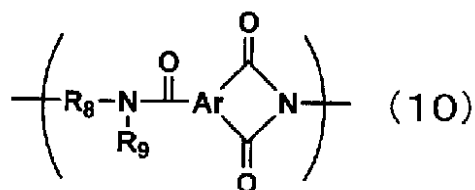
本発明で用いられるポリエーテルイミド樹脂は、主鎖中にエーテル結合とイミド結合を繰り返し有する重合体であれば、特に限定はされないが、2, 2 - ビス [4 - (2 , 3 - ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物と m - フェニレンジアミン、または p - フェニレンジアミン、および m - フェニレンジアミンと p - フェニレンジアミンの混合物との重縮合物が好ましい。このポリエーテルイミドは、“ウルテム” (登録商標) の商標名で、ジーイープラスチック社より入手可能である。

【 0 0 2 6 】

本発明で用いられるポリアミドイミド樹脂は、例えば下記構造単位 (1 0) で表される繰り返し単位を有する重合体を挙げるることができる。

【 0 0 2 7 】

【 化 7 】



【 0 0 2 8 】

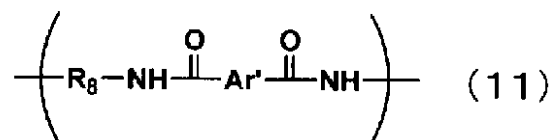
(式中、R₈ は 2 価の芳香族および / または脂肪族基、R₉ は水素、メチル基またはフェニル基、Ar は少なくとも一つの 6 員環を含む 3 価芳香族基を示す。)

【 0 0 2 9 】

より具体的には、上記式 (1 0) で表される繰り返し単位と共に下記式 (1 1) 及び / または (1 2) で表される繰り返し単位を有する重合体を挙げるることができる。

【 0 0 3 0 】

【 化 8 】



【 0 0 3 1 】

(式中、R₈ は前記に同じ。Ar' は炭素 6 員環を 1 個または 2 個以上含有する 2 価の芳香族基または 2 価の脂環式基を示す。)

【 0 0 3 2 】

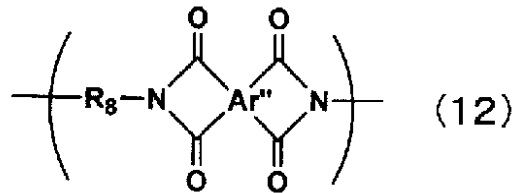
10

20

30

40

【化 9】



【 0 0 3 3 】

(式中、 R_8 は前記に同じ。 Ar'' は炭素6員環を1個または2個以上含有する4価のカルボニル基が連結した芳香族基を示す。)

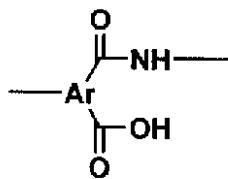
10

【 0 0 3 4 】

上記において、構造単位(10)および(12)でのイミド結合の一部は、その閉環前駆体としてのアミド酸結合の状態で留まっている構造を有していてもよい。

【 0 0 3 5 】

【化 1 0】



20

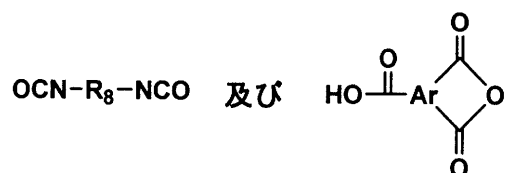
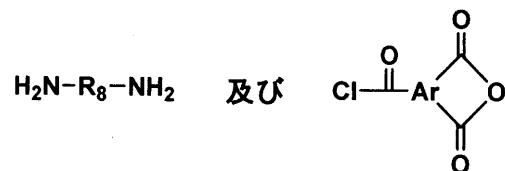
【 0 0 3 6 】

上記式(10)で表される繰り返し単位からなるポリアミドイミド樹脂は、例えば、極性有機溶媒中、下記に示す様な組み合わせの原料化合物を反応させることにより製造される。極性有機溶媒としては、例えば、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N -メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、クレゾール等が挙げられる。

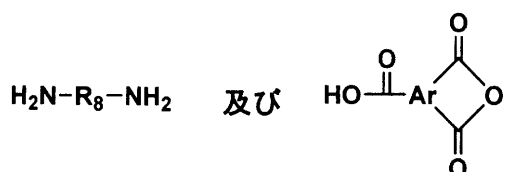
【 0 0 3 7 】

【化 1 1】

30



40



【 0 0 3 8 】

ポリアミドイミド樹脂の製造方法としては、例えば(i)芳香族ジアミンと無水トリメリット酸モノクロリドを用いる酸クロリド法(例えば、特公昭42-15637号公報記

50

載)、(ii)芳香族ジアミンから誘導された芳香族ジイソシアネートとトリメリット酸無水物を反応させるイソシアネート法(例えば、特公昭44-19274号公報記載)、(iii)芳香族ジアミンとトリメリット酸無水物を脱水触媒の存在下に高温に加熱して反応させる直接重合法(例えば、特公昭49-4077号公報記載)などが挙げられ、特に限定されず従来公知の方法で製造することができる。

【0039】

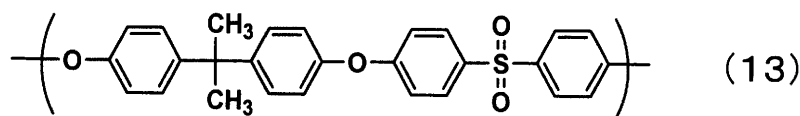
これらポリアミドイミド樹脂の重合度には特に制限がないが、サンプル濃度0.25g/50mlのN-メチル-2-ピロリドン溶液中、30℃で測定した溶液対数粘度として、0.2~0.7dl/gの範囲のものが好ましい。

【0040】

本発明で用いられるポリスルホン樹脂は、下式(13)の繰り返し単位を有するポリマーであるが、例えばアルキル基などの官能基を含んでいてもよく、また本発明の効果を阻害しない範囲で、他の構造単位がある程度共重合されていてもよい。その場合、共重合される他の構造単位は、0.1~30mol%が好ましい。

【0041】

【化12】

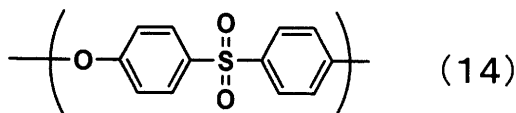


【0042】

本発明で用いられるポリエーテルスルホン樹脂は、繰り返し骨格中に、スルホン結合とエーテル結合を有する樹脂である。代表的な構造単位として下式(14)を例示できる。

【0043】

【化13】



【0044】

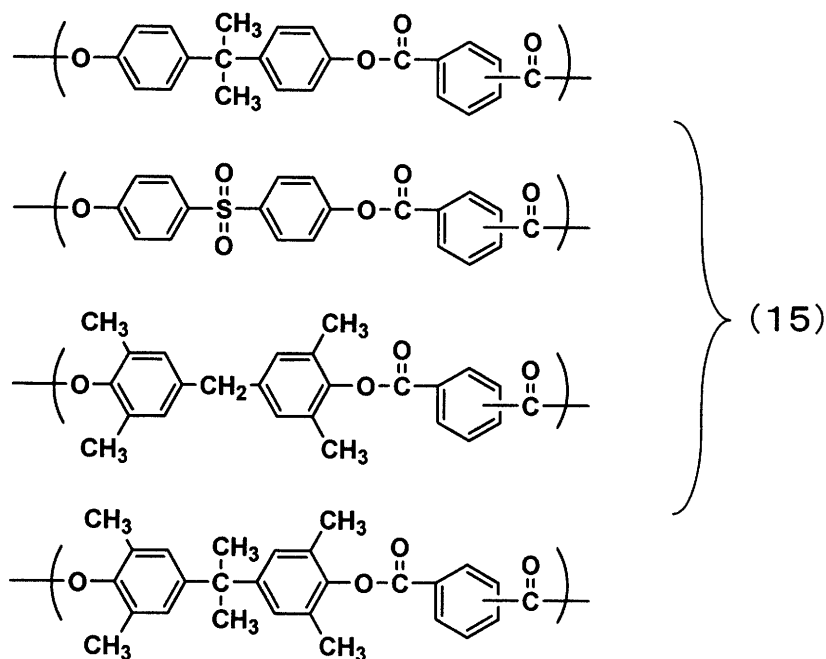
一般に“ピクトレックス”、“スミカエクスル”、“レーデルA”の商標で市販されている。

【0045】

本発明で用いられるポリアリレート樹脂は、下式(15)に示す構造単位を代表例として例示することができ、式(15)記載の構造を単独または複数の繰り返し単位とするポリマーである。また本発明の効果を阻害しない範囲で、式(15)記載以外の構造単位が共重合されていてもよい。

【0046】

【化 1 4】



10

20

【0047】

本発明で用いられる非晶性ポリアミド樹脂は、結晶性を有しないポリアミド樹脂である。ここで結晶性を有さないとは、不活性ガス雰囲気下、示差走査熱量測定において、20 / 分の昇温速度で固体状態から熔融状態まで昇温測定した時に結晶融解による吸熱ピークを生じず、また20 / 分の降温速度で熔融状態から固体状態まで冷却した際に結晶化に起因する発熱ピークが存在しないことを示す。非晶性ポリアミド樹脂としてはジカルボン酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的に炭素数6～20のジカルボン酸と炭素数6～18のジアミン、炭素数6～12の環状ラクタム、炭素数6～12のアミノカルボン酸を重合して得られる非晶性ポリアミド樹脂であり、2種以上の共重合体についても好ましく用いられる。炭素数6～20のジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカ二酸、ドデカン二酸、プラシリン酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸のような脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のような脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸のような芳香族ジカルボン酸などが挙げられ、特にアジピン酸、セバシン酸、ウンデカ二酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく用いられる。また、炭素数2～20のジアミン成分としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、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、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ビス-P-アミノシクロヘキシルメタン、ビス-P-アミノシクロヘキシルプロパン、2,2'-または3,3'-ジメチルビス-P-アミノシクロヘキシルメタンのような脂環式ジアミン、キシレンジアミン、メタフェニレンジアミンのような芳香族ジアミンなどが挙げられ、ヘキサメチレンジアミン、ビス-P-アミノシクロヘキシルメタン、ビス-P-アミノシクロヘキシルプロパン、2,2'-または3,3'-ジメチルビス-P-アミノシクロヘキシルメタンが好ましく用いられる。また、共重合成分として環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物を用いることも可能である。具体的に環状ラクタムとしては、-カプロラクタム、-エナントラクタム、-カプリルラクタム、-ラウロラクタムが挙げられ、アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸が挙

30

40

50

げられ、特に - カプロラクタム、6 - アミノカプロン酸が好ましく用いられる。ここで用いられる非晶性ポリアミド樹脂のガラス転移温度は特に限定されないが、耐熱性の観点から 80 以上、特に 100 以上であることが好ましい。

【0048】

また、ここで用いられる非晶性ポリアミド樹脂の重合度については、特に限定されないが JIS K 6810 に従って 98% 硫酸中濃度 1%、25 で測定する相対粘度が 1.5 以上 8.0 以下、特に 1.7 以上 6.0 以下、さらに 1.8 以上 4.0 以下であることが好ましい。本発明に用いる非晶性ポリアミド樹脂の重合方法は特に限定されず、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、押出機による高重合度化およびこれらの方法を組み合わせた方法を利用することができる。通常、熔融重合が好ましく用いられる。

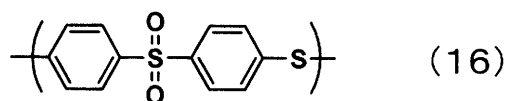
10

【0049】

本発明で用いられるポリフェニレンスルフィドスルホン樹脂は、下式 (16) に示す構造単位を代表例として例示することができ、式 (16) 記載の構造を単独または複数の繰返し単位とするポリマーである。また本発明の効果を阻害しない範囲で、式 (16) 記載以外の構造単位が共重合されていてもよい。

【0050】

【化15】



20

【0051】

本発明で用いられる熱可塑性樹脂 (b) は、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、非晶性ポリアミド樹脂から選ばれる非晶性樹脂 (a) 以外の熱可塑性樹脂であり、熔融成形可能な樹脂であればいずれでもよく、例えば、結晶性ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリ 1 - ブテン樹脂、ポリ 1 - ペンテン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、エチレン / - オレフィン共重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂などのアクリル樹脂、アクリロニトリルを主成分とするアクリロニトリル系共重合体、アクリロニトリル・ブタンジエン・スチレン (ABS) 樹脂、アクリロニトリル・スチレン (AS) 樹脂、酢酸セルロースなどのセルロース系樹脂、塩化ビニル / エチレン共重合体、塩化ビニル / 酢酸ビニル共重合体、エチレン / 酢酸ビニル共重合体、およびエチレン / 酢酸ビニル共重合体のケン化物などが挙げられる。中でも、耐熱性、成形性および機械特性の点で、結晶性ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ABS 樹脂が好ましく、更に好ましくは結晶性ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂であり、特に結晶性ポリアミド樹脂が好ましい。

30

40

【0052】

本発明において好ましい結晶性ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドであり、結晶性を持つポリアミドである。ここで結晶性の有無は、示差走査熱量計を用いて、不活性ガス雰囲気下、20 / 分の昇温速度で昇温し熔融状態とし、次に 20 / 分の降温速度で冷却した後、20 / 分の昇温速度で再度昇温測定したときに生じる結晶融解による吸熱ピークの有無により判定できる。結晶性ポリアミド樹脂の主要構成成分の代表例としては、6 - アミノカプロン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸

50

などのアミノ酸、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -ラウロラクタムなどのラクタム、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、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、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、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

10

【0053】

本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、150以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリペンタメチレンアジパミド(ナイロン56)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、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(ナイロン6/66)、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(ナイロン6/6T)、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66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/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66/6I)、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/6I)、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6T/12)、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(ナイロン66/6T/6I)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)、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/M5T)、ポリノナメチレンテレフタルアミド(ナイロン9T)およびこれらの混合物などが挙げられる。

20

30

【0054】

中でも好ましいポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン6/66コポリマー、またナイロン6T/66コポリマー、ナイロン6T/6Iコポリマー、ナイロン6T/12、およびナイロン6T/6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を挙げることができ、特に好ましくは耐熱性、機械特性の観点からナイロン66を挙げることができる。更にこれらのポリアミド樹脂を耐衝撃性、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。

【0055】

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の範囲のポリアミド樹脂が好ましい。

40

【0056】

また、本発明のポリアミド樹脂には、長期耐熱性を向上させるために銅化合物を添加することが好ましい。銅化合物の具体的な例としては、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅、リン酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、サリチル酸第二銅、ステアリン酸第二銅、安息香酸第二銅および前記無機ハロゲン化銅とキシリレンジアミン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールなどの錯化合物などが挙げられる。なかでも1価の銅化合物とりわけ1価

50

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、通常ポリアミド樹脂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。本発明では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、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムを挙げることができ、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムが特に好ましい。

【0057】

本発明において好ましいポリエステル樹脂は、主鎖中にエステル結合を有し、(イ)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、(ロ)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、(ハ)ラクトンから選択された一種以上を主構造単位とする重合体または共重合体である。

【0058】

上記ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0059】

また、上記ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数2~20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、ダイマージオールなど、あるいは分子量200~10000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、芳香族ジオキシ化合物すなわち、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t-ブチルハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFおよびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0060】

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構造単位とする重合体または共重合体としては、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、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリプロピレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンイソフタレート、ポリヘキシレンイソフタレート、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、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート/シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/ポリエチレ

10

20

30

40

50

ングリコール、ポリブチレンテレフタレート／ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート／イソフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／サクシネート、ポリプロピレンテレフタレート／サクシネート、ポリブチレンテレフタレート／サクシネート、ポリエチレンテレフタレート／アジペート、ポリプロピレンテレフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／アジペート、ポリエチレンテレフタレート／セバケート、ポリプロピレンテレフタレート／セバケート、ポリブチレンテレフタレート／セバケート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリプロピレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／サクシネート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／セバケートなどの芳香族ポリエステル樹脂、ポリエチレンオキサレート、ポリプロピレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリプロピレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチルグリコールアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリエチレンサクシネート／アジペート、ポリプロピレンサクシネート／アジペート、ポリブチレンサクシネート／アジペートなどの脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

また、上記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 - ナフトエ酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、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。

【 0 0 6 2 】

また、上記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、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、ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリプロピオラクトン、ポリカプロラクトン／バレロラクトンなどが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

これらの中で、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く、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族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より好ましく、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールから選ばれる脂肪族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さらに好ましく、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、ポリ乳酸、ポリグリコール酸などの非液晶性ポリエステル樹脂が樹状ポリエステル樹脂(c)添加による流動性向上効果が大きいいため好ましく、より好ましくは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、ポリ乳酸であり、特に好ましくはポリブチレンテレフタレートである。

【0064】

本発明において、上記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中の全ジカルボン酸に対するテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体の割合が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。また、本発明において、耐加水分解性の点で、2種類以上のポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

【0065】

本発明で用いるポリエステル樹脂のカルボキシル末端基量は、特に限定されないが、耐加水分解性および耐熱性の点で、50eq/t以下であることが好ましく、30eq/t以下であることがより好ましく、20eq/t以下であることがさらに好ましく、10eq/t以下であることが特に好ましい。下限は0eq/tである。なお、本発明において、ポリエステル樹脂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。

10

【0066】

本発明で用いるポリエステル樹脂のビニル末端基量は、特に限定されないが、色調の点で、15eq/t以下であることが好ましく、10eq/t以下であることがより好ましく、5eq/t以下であることがさらに好ましい。下限は、0eq/tである。なお、本発明において、ポリエステル樹脂のビニル末端基量は、重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した値である。

20

【0067】

本発明で用いるポリエステル樹脂のヒドロキシル末端基量は、特に限定されないが、成形性の点で、50eq/t以上であることが好ましく、80eq/t以上であることがより好ましく、100eq/t以上であることがさらに好ましく、120eq/t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、180eq/tである。なお、本発明において、ポリエステル樹脂は、重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した値である。

【0068】

本発明で用いるポリエステル樹脂の粘度は、特に限定されないが、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0.36~1.60dl/gの範囲であることが好ましく、0.50~1.25dl/gの範囲であることがより好ましい。

30

【0069】

本発明で用いるポリエステル樹脂の分子量は、耐熱性の点で、重量平均分子量(Mw)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。

【0070】

本発明で使用するポリエステル樹脂の製造方法は、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、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が、カルボキシル末端基量を少なくすることができ、かつ、流動性および耐加水分解性向上効果が大きくなるという点で、連続重合が好ましく、コストの点で、直接重合が好ましい。

40

【0071】

本発明で使用するポリエステル樹脂が、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とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である場合には、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とを、エステル化反応またはエステル交換反応し、次いで重縮合反応することにより製造することができる。なお、エステル化反応またはエステル交換反応および重縮合反応を効果的に進めるために、これらの反応時に重合反応触媒を添加することが好ましく、重合反応触媒の具体例としては、チタン酸のメチルエステル、テトラ-n-プロピルエステル、テトラ-n-ブチルエステル、テトライソプロピ

50

ルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ - t e r t - ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステル、トリルエステル、あるいはこれらの混合エステルなどの有機チタン化合物、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、トリフェニルスズハイドロオキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイドおよびブチルヒドロキシスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸などのアルキルスタンノン酸などのスズ化合物、ジルコニウムテトラ - n - ブトキシドなどのジルコニア化合物、三酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物などが挙げられるが、これらの内でも有機チタン化合物およびスズ化合物が好ましく、さらに、チタン酸のテトラ - n - プロピルエステル、テトラ - n - ブチルエステルおよびテトライソプロピルエステルが好ましく、チタン酸のテトラ - n - ブチルエステルが特に好ましい。これらの重合反応触媒は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用することもできる。重合反応触媒の添加量は、機械特性、成形性および色調の点で、ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、0.005 ~ 0.5 重量部の範囲が好ましく、0.01 ~ 0.2 重量部の範囲がより好ましい。

10

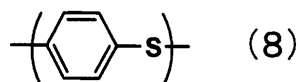
【0072】

本発明に好ましく用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂としては、下記構造単位 (8) で示される繰り返し単位を有する重合体を用いることができる。

20

【0073】

【化16】



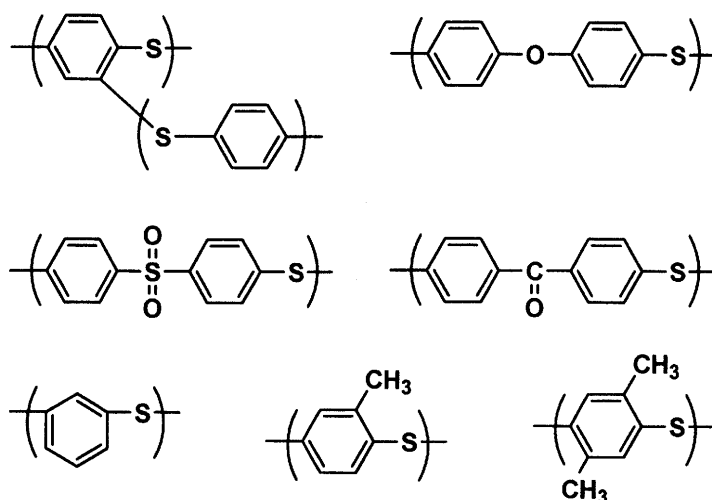
【0074】

耐熱性の観点からは前記構造式で示される繰り返し単位を70モル%以上、さらには90モル%以上含む重合体が好ましい。またポリフェニレンスルフィド樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記のいずれかの構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。なかでもp - フェニレンスルフィド / m - フェニレンスルフィド共重合体 (m - フェニレンスルフィド単位20%以下) などは、成形加工性とバリア性を兼備する点で好ましく用いられ得る。

30

【0075】

【化 17】



10

【0076】

かかるポリフェニレンスルフィド樹脂は、ポリハロゲン芳香族化合物とスルフィド化剤とを極性有機溶媒中で反応させて得られるポリフェニレンスルフィド樹脂を回収および後処理することで、高収率で製造することができる。具体的には特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法、あるいは特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによっても製造できる。前記のように得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を空气中加熱による架橋/高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することもできる。

20

【0077】

ポリフェニレンスルフィド樹脂を加熱により架橋/高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において、希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは200～270℃である。また、加熱処理時間は通常0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間である。この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でも、また回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いることが好ましい。

30

【0078】

ポリフェニレンスルフィド樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でも、また回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

40

【0079】

本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂は、洗浄処理を施されたポリフェニレンスルフィド樹脂であることが好ましい。かかる洗浄処理の具体的方法としては、酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶媒洗浄処理などが例示できる。これらの処理は

50

2 種以上の方法を組み合わせて用いても良い。

【 0 0 8 0 】

ポリフェニレンスルフィド樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、ポリフェニレンスルフィド樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えば N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド、スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジブロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2 塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール、フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかで N - メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。これらの有機溶媒は、1 種類または 2 種類以上を混合して使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にポリフェニレンスルフィド樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でポリフェニレンスルフィド樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温 ~ 3 0 0 程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温 ~ 1 5 0 の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたポリフェニレンスルフィド樹脂は、残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

【 0 0 8 1 】

ポリフェニレンスルフィド樹脂を熱水で洗浄処理する場合の具体的方法としては、以下の方法が例示できる。すなわち、熱水洗浄によるポリフェニレンスルフィド樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のポリフェニレンスルフィド樹脂を投入し、常圧であるいは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。ポリフェニレンスルフィド樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水 1 リットルに対し、ポリフェニレンスルフィド樹脂 2 0 0 g 以下の浴比が選択される。

【 0 0 8 2 】

また、熱水で洗浄処理する場合、周期表の第 II 族の金属元素を含有する水溶液で処理することが好ましく用いられる。周期表の第 II 族の金属元素を含む水溶液とは、上記水に、周期表の第 II 族の金属元素を有する水溶性塩を添加したものである。水に対する周期表の第 II 族の金属元素を有する水溶性塩の濃度は、0 . 0 0 1 ~ 5 重量 % 程度の範囲が好ましい。

【 0 0 8 3 】

ここで使用する周期表の第 II 族の金属元素の中でも好ましい金属元素としては、Ca、Mg、Ba および Zn などが例示でき、その他アニオンとしては、酢酸イオン、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオンおよび炭酸イオンなどが挙げられる。より具体的で好適な化合物としては、酢酸 Ca、酢酸 Mg、酢酸 Zn、CaCl₂、CaBr₂、ZnCl₂、CaCO₃、Ca(OH)₂ および CaO などが例示でき、特に好ましくは、酢酸 Ca である。

【 0 0 8 4 】

周期表の第 II 族の金属元素を含有する水溶液の温度は 1 3 0 以上が好ましく、1 5 0 以上がより好ましい。洗浄温度の上限については特に制限はないが、通常のオートクレーブを用いる場合には 2 5 0 程度が限界である。

【 0 0 8 5 】

かかる周期表の第 II 族の金属元素を含む水溶液の浴比は、重量比で乾燥ポリマー 1 に対

10

20

30

40

50

し、2～100の範囲が好ましく選択され、4～50の範囲がより好ましく、5～15の範囲であることがさらに好ましい。

【0086】

ポリフェニレンスルフィド樹脂を酸水溶液で洗浄処理する場合の具体的方法としては、以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にポリフェニレンスルフィド樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はポリフェニレンスルフィド樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたポリフェニレンスルフィド樹脂は、残留している酸や塩などを除去するために、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるポリフェニレンスルフィド樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

10

【0087】

本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂の灰分量は、加工時の流動性や成形サイクルなどの特性を付与する点から0.1～2重量%と比較的多い範囲が好ましく、0.2～1重量%の範囲がより好ましく、0.3～0.8重量%の範囲であることがさらに好ましい。

20

【0088】

ここで、灰分量とは以下の方法により求めたポリフェニレンスルフィド樹脂中の無機成分量を指す。

(1) 583 で焼成、冷却した白金皿にポリフェニレンスルフィド樹脂5～6gを秤量する。

(2) 白金皿とともにポリフェニレンスルフィド樹脂を450～500 で予備焼成する。

(3) 583 にセットしたマッフル炉に白金皿とともに予備焼成したポリフェニレンスルフィド試料を入れ、完全に灰化するまで約6時間焼成する。

30

(4) デシケーター内で冷却後、秤量する。

(5) 式：灰分量(重量%) = (灰分の重量(g) / 試料重量(g)) × 100により灰分量を算出する。

【0089】

本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂の熔融粘度は、耐薬品性の改良および加工時の流動性などの特性を付与する点から、1～2000 Pa・s (300 、せん断速度1000 sec⁻¹) の範囲が好ましく選択され、1～200 Pa・sの範囲がより好ましく、1～50 Pa・sの範囲であることがさらに好ましい。ここで熔融粘度は、せん断速度1000 sec⁻¹の条件下でノズル径0.5 mm 、ノズル長10 mmのノズルを用い、高化式フローテスターによって測定した値である。

40

【0090】

本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂のメルトフローレート(MFR)は、ASTM D1238に準拠して、温度315.5 、5 Kg 荷重で測定した値であり、流動性と耐薬品性の観点から10～10000 g / 10分の範囲であることが好ましく、より好ましくは20～5000 g / 10分であり、特に好ましくは50～3000 g / 10分である。

【0091】

本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂の有機系低重合成分(オリゴマー)量の指標となるクロロホルム抽出量(ポリマー10 g / クロロホルム200 mL、ソックスレー抽出5時間処理時の残差量から算出)は、耐薬品性の改良および加工時の流動性な

50

どの特性を付与する点から 1 ~ 5 重量%と比較的多い範囲が好ましく、1 . 5 ~ 4 重量%の範囲がより好ましく、2 ~ 4 重量%の範囲であることがさらに好ましい。

【0092】

本発明で用いられるABS樹脂は、ジエン系ゴム、シアン化ビニル単量体、芳香族ビニル単量体および必要に応じて他の共重合し得る単量体からなり、かつ該単量体の全量がジエン系ゴムにグラフト共重合したグラフト共重合体と残りの単量体が共重合した共重合体との樹脂組成物である。

【0093】

本発明で用いるジエン系ゴムとしては、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴム、スチレン - ブタジエン共重合体ゴム、ポリイソブレンゴムなどを挙10
げることができ、これらは一種または2種以上併用することができる。ポリブタジエンおよび/またはスチレン - ブタジエン共重合体ゴムが好ましく用いられる。シアン化ビニルとしてアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをあげることができるが、なかでもアクリロニトリルが好ましい。芳香族ビニルとして、スチレン、 - メチルスチレン、p -
メチルスチレン、p - t - ブチルスチレンなどを挙げることができる。中でもスチレンおよび/または - メチルスチレンが好ましく用いられる。共重合可能な他の単量体として、
、アクリル酸、メタクリル酸などの、 - 不飽和カルボン酸、メタクリル酸メチル、メ
タクリル酸エチル、メタクリル酸 - t - ブチル、メタクリル酸シクロヘキシルなどの、
、 - 不飽和カルボン酸エステル類、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの、 - 不飽
和ジカルボン酸無水物類、N - フェニルマレイミド、N - メチルマレイミド、N - t - ブ
チルマレイミドなどの、 - 不飽和ジカルボン酸のイミド化合物類などを挙げることが
できる。20

【0094】

ABS樹脂の組成においては、特に制限はないが、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形加工性、耐衝撃性の観点からABS樹脂100重量部に対して、ジエン系ゴム5 ~ 85重量部が好ましく、さらに好ましくは15 ~ 75重量部が好ましい。また、同様にシアン化ビニルについては5 ~ 50重量部が好ましく、特に7 ~ 45重量部、さらに8 ~ 40重量部が好ましい。芳香族ビニルについては、10 ~ 90重量部が好ましく、13 ~ 83重量部が特に好ましく、さらに17 ~ 77重量部の範囲で好ましく用いることができる。ABS樹脂の製造法に関しては、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁30
重合、乳化重合など通常公知の方法が用いられる。また、別々に(グラフト)共重合した樹脂をブレンドすることによって上記の組成物を得ることも可能である。

【0095】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、非晶性樹脂(a)と非晶性樹脂(a)以外の熱可塑性樹脂(b)との相溶性を向上させる目的で相溶化剤を添加することができる。相溶化剤の具体的な例としては、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランなどの有機シラン化合物および多官能エポキシ化合物などが挙げられ、これらは2種以上同時に使用することもできる。ここで多官能エポキシ化合物は、エポキシ基を分子中に2個以上含むものであり、液体または固体状のものを使用することができる。例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテンなどの - オレフィンとアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどの、 - 不飽和酸グリシジルエステルとの共重合体、不飽和二重結合を有する高分子の二重結合部をエポキシ化したエポキシ基含有高分子化合物、ビスフェノールA、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロカテコール、ビスフェノールF、サリゲニン、1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールS、トリヒドロキシ - ジフェニルジメチルメタン、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、カシューフェノール、2, 2, 5, 5 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサンのビスフェノール - グリシジルエーテル系エポキシ化合物、フタル酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル系エポキシ化合物、N - グリシジルアニリン等のグリシジルアミン系エポキシ化合物、ノボラック型フェノール樹脂にエビ50

クロルヒドリンを反応させたノボラック型エポキシ樹脂等が例示される。好ましくは、 α -オレフィンと、 α -不飽和カルボン酸グリシジルエステル β の共重合体、エポキシ基またはイソシアネート基を有する有機シラン化合物、ビスフェノール-グリシジルエーテル系エポキシ化合物が用いられる。なかでもイソシアネート基を有する有機シラン化合物を用いた場合には機械物性が特に優れるため好ましい。

【0096】

相溶化剤の配合割合は非晶性樹脂(a)および非晶性樹脂(a)以外の熱可塑性樹脂(b)の合計100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましく、更に好ましくは0.1~5重量部である。0.01重量部以下の添加量においては十分な相溶性向上効果が得られず、10重量部を超える場合は熱可塑性樹脂組成物の熔融粘度が著しく増加し流動性が低下するため好ましくない。

10

【0097】

本発明の樹状ポリエステル樹脂(c)は、芳香族オキシカルボニル単位(S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(T)、および、芳香族ジカルボニル単位(U)から選ばれる少なくとも1種の構造単位と3官能または4官能の芳香族有機残基(D)とを含み、かつ、Dの含有量が樹状ポリエステルの構成する全単量体に対して7.5~50モル%の範囲にある樹状ポリエステル樹脂である。

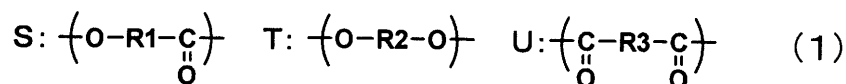
【0098】

ここで、芳香族オキシカルボニル単位(S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(T)、および、芳香族ジカルボニル単位(U)は、それぞれ下式(1)で表される構造単位である。

20

【0099】

【化18】



【0100】

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。

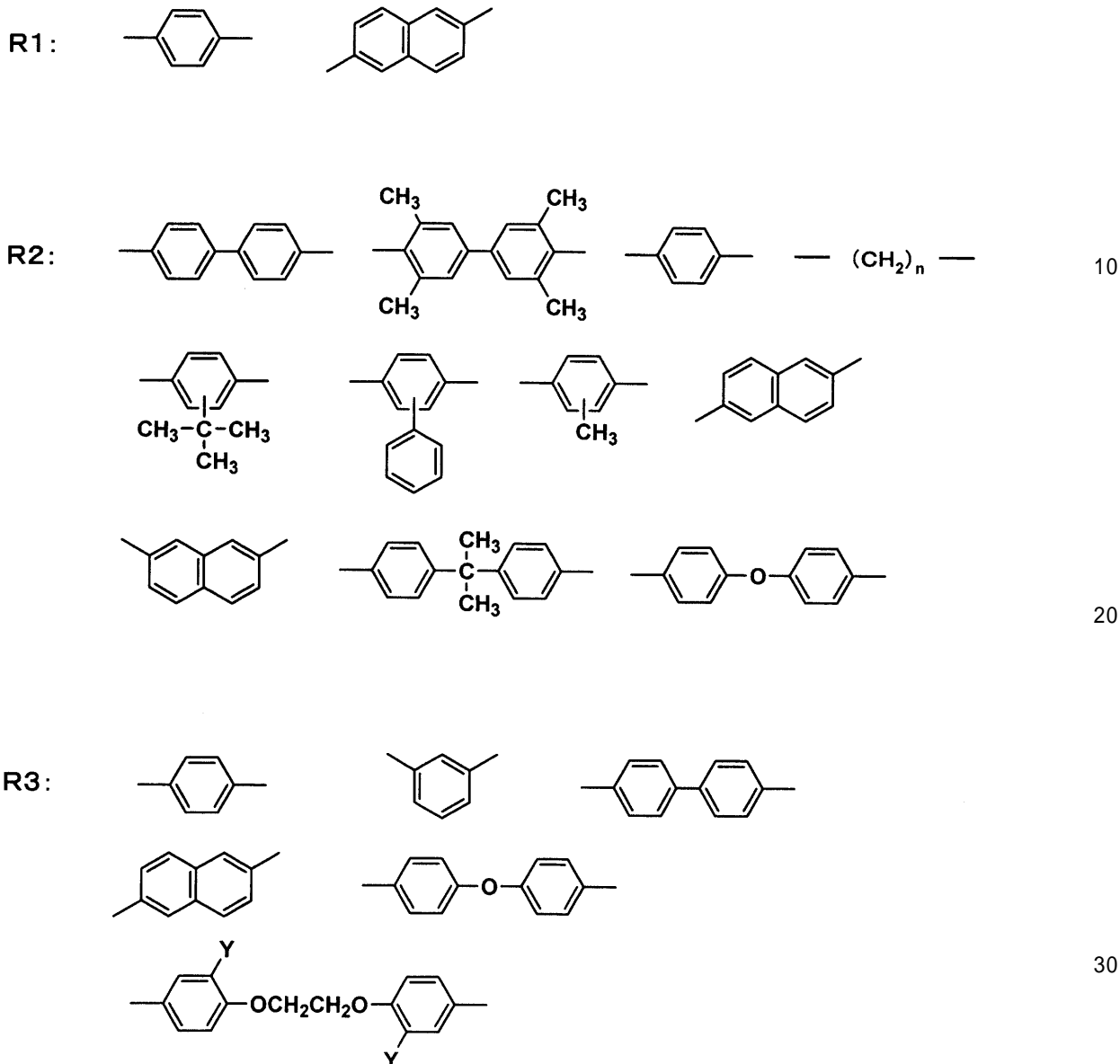
30

【0101】

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、ブチレンなどが挙げられる。R1、R2およびR3は、好ましくは、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種以上の構造単位である。

【0102】

【化 19】



【0103】

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。ここでアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。式中nは2～8の整数である。

【0104】

本発明の樹状ポリエステルは、3官能または4官能の芳香族有機残基(D)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、枝構造部分であるS、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合した、3分岐または4官能の分岐構造を基本骨格としている。分岐構造は、3分岐、4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よい。また、Dが3官能性の芳香族有機残基である場合には、樹状ポリエステル中には、D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つだけしか反応していない構造が混在していてもよい。好ましくはDの3つの官能基が全て反応した構造が、D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。また、Dが4官能性の芳香

10

20

30

40

50

族有機残基である場合には、樹状ポリエステル中には、Dの4つの官能基が全て反応している構造、3つだけが反応している構造、2つだけが反応している構造、および1つしか反応していない構造が混在していてもよい。好ましくはDの4つの官能基が全て反応した構造がD全体に対して10モル%以上かつ3つの官能基が反応した構造が20モル%以上であることが好ましく、より好ましくは4つの官能基が反応した構造がD全体に対して20モル%以上かつ3つの官能基が反応した構造がD全体に対して30モル%以上であり、さらに好ましくは4つの官能基が反応した構造がD全体に対して25モル%以上かつ3つの官能基が反応した構造がD全体に対して35モル%以上である。

【0105】

Dは3官能化合物および/または4官能化合物の芳香族有機残基であり、3官能化合物の芳香族有機残基であることが最も好ましい。

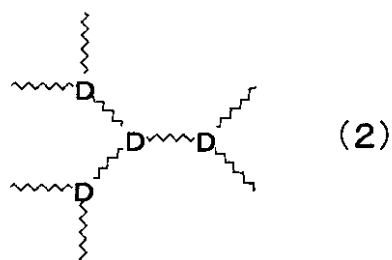
10

【0106】

上記3分岐の基本骨格を模式的に示すと、式(2)で示される。また上記4分岐の基本骨格を模式的に示すと、式(3)で示される。

【0107】

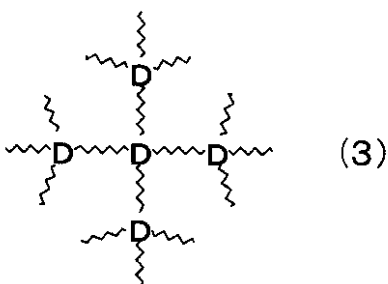
【化20】



20

【0108】

【化21】



30

【0109】

本発明の樹状ポリエステルは、熔融液晶性を示す。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、せん断下において光学的異方性を示す状態である。

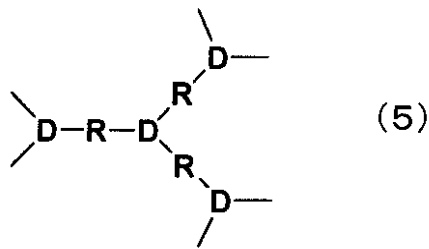
【0110】

熔融液晶性を示すために、3分岐の場合の基本骨格は、下式(5)で示されるように、有機残基(D)が、S、TおよびUから選ばれる構造単位により構成される枝構造部分Rを介して結合していることが好ましい。

40

【0111】

【化 2 2】



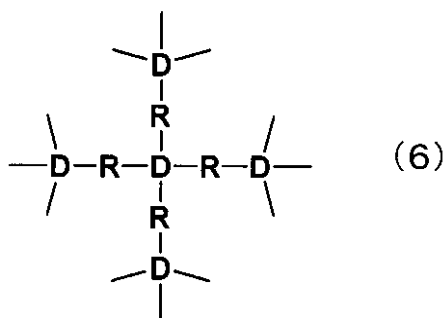
10

【 0 1 1 2】

同様に、4分岐の場合の基本骨格は、下式(6)で示される構造が好ましい。

【 0 1 1 3】

【化 2 3】



20

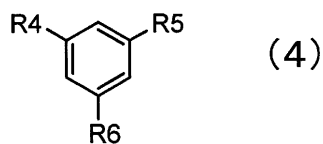
【 0 1 1 4】

Dで表される3官能の有機残基については特に限定されないが、カルボキシル基、ヒドロキシル基およびアミノ基から選ばれる官能基を含有する化合物の有機残基であることが好ましい。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、レゾルシン酸、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、シアヌル酸など芳香族化合物由来のものを挙げることができる。下記式(4)で表されるものであることが好ましい。具体的にはトリメシン酸、レゾルシル酸由来のものが好ましく、特に好ましくはトリメシン酸由来のものである。

30

【 0 1 1 5】

【化 2 4】



40

R4、R5、R6= -COOHまたは-OHまたは-NH₂

【 0 1 1 6】

また、4官能以上の有機残基Dとしては、カルボキシル基、ヒドロキシル基およびアミノ基から選ばれる官能基を含有する化合物の有機残基であることが好ましい。例えば、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、1,2,3,4,5-ベンゼンペンタンオール、1,2,3,4,5,6-ベンゼンヘキサンオール、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'-

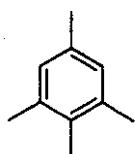
50

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、プレーニト酸、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、没食子酸などの芳香族化合物の残基が挙げられる。下式(7)で表される残基がさらに好ましい。

10

【0117】

【化25】



(7)

【0118】

上式の4官能の有機残基の具体例としては、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、プレーニト酸、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。

20

【0119】

また、樹状ポリエステル樹脂の芳香族ヒドロキシカルボニル単位(S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(T)、芳香族ジカルボニル単位(U)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、rはそれぞれ構造単位S、TおよびUの平均含有量(モル比)であり、Dの含有量dを1モルとした場合に $p + q + r = 1 \sim 10$ であることが好ましい。 $p + q + r$ は、より好ましくは、2～6の範囲である。枝鎖長が長すぎると、剛直で綿密な樹状構造に基づくせん断応答性などの効果が低減するため好ましくない。このp、q、rの値は、例えば、樹状ポリエステル樹脂をペンタフルオロフェノール50重量%：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った結果の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。分岐構造Dの含有量dにあたるピークとの面積強度比から、枝部分Rの平均鎖長を算出し、 $p + q + r$ の値とする。この場合にも小数点3桁は四捨五入する。

30

【0120】

pとqおよびpとrの比率(p/q 、 p/r)は、いずれも $5/95 \sim 95/5$ が好ましく、より好ましくは $10/90 \sim 90/10$ であり、より好ましくは $20/80 \sim 80/20$ 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 、 p/r の比率を $95/5$ 以下とすることで、樹状ポリエステル樹脂の融点を適当な範囲とすることができ、 p/q 、 p/r を $5/95$ 以上とすることで樹状ポリエステル樹脂の熔融液晶性を発現することができる。

40

【0121】

qとrは、実質的に等モルであることが好ましいが、末端基を制御するためにどちらかの成分を過剰に加えることもできる。 q/r の比率としては $0.7 \sim 1.5$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0.9 \sim 1.1$ である。ここでいう等モルとは、繰り返し単位内でのモル量が等しいことを意味し、末端構造は含めない。ここで、末端構造とは、枝構造部分の末端を意味し、末端が封鎖されている場合などには、最も末端に近い枝構

50

造部分の末端を意味する。

【0122】

さらに、R1、R2、R3は前記構造単位である。

【0123】

R1は芳香族オキシカルボニル単位由来の構造であり、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が挙げられるが、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-ナフトエ酸由来のものを一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。

10

【0124】

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-ブタンジオールなどから生成した構造単位などが挙げられ、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、エチレングリコールから生成した構造単位であり、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から生成した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。

20

【0125】

R3は芳香族ジカルボニル単位から生成される構造単位であり、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から生成した構造単位が挙げられ、好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸から生成した構造単位であり、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。また本発明の効果を損なわない範囲でセバシン酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸から生成される構造単位が一部含まれていてもよい。

30

【0126】

本発明の樹状ポリエステル樹脂の枝構造部分は、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り、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-ノナメチレンジアミン、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く、中でもp-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸の共重合が好ましい。

40

【0127】

50

Rの構造の具体例としては、p-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成した構造単位からなる構造、p-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成した構造単位、4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位、イソフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、ハイドロキノンから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位、イソフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、エチレングリコールから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、エチレングリコールから生成した構造単位、4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、ハイドロキノンから生成した構造単位、4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位、2,6-ナフタレンジカルボン酸から生成した構造単位からなる構造、p-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成した構造単位、ハイドロキノンから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位からなる構造などが挙げられる。

10

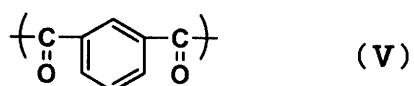
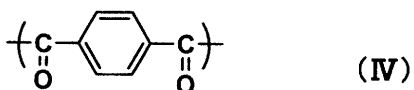
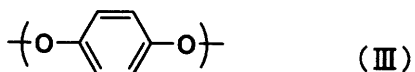
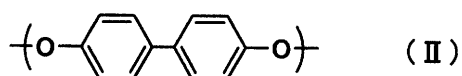
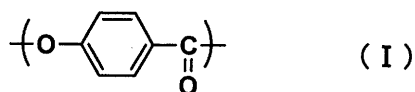
【0128】

20

特に好ましいのは、下記構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)および(V)から構成されるRもしくは下記構造単位(I)、(II)、(VI)および(VI)から構成されるRである。

【0129】

【化26】

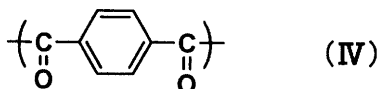
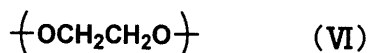
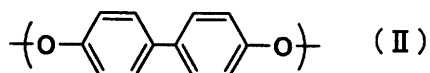
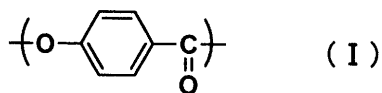


30

40

【0130】

【化 27】



10

【0131】

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

【0132】

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 q に対して 60 ~ 75 % であり、より好ましくは 65 ~ 73 % 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 r に対して 60 ~ 92 % であり、好ましくは 60 ~ 70 % であり、より好ましくは 62 ~ 68 % である。

20

【0133】

このような場合には、本発明の特性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。

【0134】

構造単位 (II) および (III) の合計 q と (IV) および (V) の合計 r は実質的に等モルであることが好ましいが、ポリマーの末端基を調節するためにカルボン酸成分またはヒドロキシル成分を過剰に加えてもよい。すなわち「実質的に等モル」とは、末端を除くポリマー主鎖を構成するユニットとしては等モルであるが、末端を構成するユニットとしては必ずしも等モルとは限らないことを意味する。ここで末端が誘導体もしくは封鎖されている場合には、骨格 R の末端を意味する。

30

【0135】

上記構造単位 (I)、(II)、(VI) および (IV) から構成される R の場合には、上記構造単位 (I) の含有量 p は構造単位 (I)、(II) および (VI) の合計に対して 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 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。また、構造単位 (IV) は構造単位 (II) および (VI) の合計と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。

40

【0136】

また、本発明の樹状ポリエステルの末端は、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、またはそれらの誘導体が好ましい。水酸基の誘導体もしくは、カルボン酸の誘導体としては、メチルエステルなどのアルキルエステルやフェニルエステルやベンジルエステルなどの芳香族エステルが挙げられる。また、単官能エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オルトエステル、酸無水物化合物などを用いて末端封鎖することも可能である。末端封鎖の方法としては、樹状ポリエステルを合成する際に、あらかじめ単官能性の有機化合物を添加する方法や、ある程度樹状ポリステルの骨格が形成された段階で単官能性の有機化合物を添加する方法などが挙げられる。

【0137】

50

具体的には、水酸基末端やアセトキシ末端を封鎖する場合には、安息香酸、4 - t - ブチル安息香酸、3 - t - 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、3, 5 - ジメチル安息香酸などを添加することで可能である。

【0138】

また、カルボキシル基末端の封鎖は、カルボン酸反応性単官能化合物を反応することにより行うことができる。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。

【0139】

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。

【0140】

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。

【0141】

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 - グリシジルマレインイミド、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 - グリシジルナフトアミド、N - グリシジルステラアミド、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、オクティレンオキサイド、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、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、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。

10

【 0 1 4 2 】

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。

20

【 0 1 4 3 】

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。

30

40

【 0 1 4 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 1 4 5 】

理論的には、上記末端の封鎖に用いる有機化合物を、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

50

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 1 4 6 】

また、有機残基 D 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 D 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。また本発明の樹状ポリエステル樹脂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。

10

【 0 1 4 7 】

本発明において使用する上記樹状ポリエステル樹脂の製造方法は、特に制限がなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。前記 R 1、R 2、R 3 で表される構造単位を構成する原料単調対をアシル化した後、3 官能単量体を反応させる際に、3 官能単量体の添加量 (モル) を全仕込み単量体 (モル) に対して 7 . 5 モル % 以上となるように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。

20

【 0 1 4 8 】

例えば、前記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) および (V) から構成される R とトリメシン酸から構成される樹状ポリエステル樹脂の製造において、次の製造方法が好ましく挙げられる。

【 0 1 4 9 】

(1) p - アセトキシ安息香酸および 4 , 4 ' - ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼンとテレフタル酸、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、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。

【 0 1 5 0 】

(2) p - アセトキシ安息香酸および 4 , 4 ' - ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼンとテレフタル酸、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

【 0 1 5 1 】

(3) p - ヒドロキシ安息香酸および 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、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。

【 0 1 5 2 】

(4) p - ヒドロキシ安息香酸および 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。

40

【 0 1 5 3 】

(5) p - ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステルおよび 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、イソフタル酸の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、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。

【 0 1 5 4 】

(6) p - ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステルおよび 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、イソフタル酸の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。

50

【0155】

(7) p - ヒドロキシ安息香酸およびテレフタル酸、イソフタル酸、トリメシン酸などの芳香族ジカルボン酸に所定量の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、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物を加え、脱フェノール重縮合反応によって製造する方法。

【0156】

なかでも(1) ~ (4)の製造方法が好ましく、より好ましくは鎖長制御と立体規制の点から(3)または(4)の製造方法が好ましい。

【0157】

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1.05当量以下であることがより好ましい。

10

【0158】

本発明の樹状ポリエステル樹脂は、末端に反応性のカルボン酸もしくは水酸基およびその誘導体基があることが特徴であり、配合する熱可塑性樹脂の種類によって、無水酢酸量を制御することおよびジヒドロキシもしくはジカルボン酸モノマーの過剰添加により、末端基を制御することが可能である。分子量を上げるためにトリメシン酸のカルボン酸過剰分に相当するハイドロキノンや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過剰に加えカルボン酸と水酸基当量を合わせることが好ましく、一方、カルボン酸を優先的に末端に残す場合には、ジヒドロキシモノマーの過剰添加を行わないことが好ましく、水酸基を優先的に末端に残す場合には、ジヒドロキシモノマーをトリメシン酸のカルボン酸当量以上に過剰添加し、かつ無水酢酸モル比を1.00未満で行うことが好ましい。

20

【0159】

これらの方法により、本発明の樹状ポリエステル樹脂には、種々の熱可塑性樹脂との反応性に富む末端基構造を選択的に設けることが可能である。ただし、熱可塑性樹脂によっては、反応性を抑制するために、末端を選択的に生成した後、単官能エポキシ化合物、単官能カルボン酸などを用いて末端を封鎖した方が分散状態を制御しやすい場合もある。

【0160】

本発明の樹状ポリエステル樹脂を脱酢酸重縮合反応により製造する際に、樹状ポリエステル樹脂が溶融する温度で、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。

30

【0161】

例えば、所定量のp - ヒドロキシ安息香酸および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、無水酢酸を攪拌翼、留出管を備え、下部に吐出口を備えた反応容器中に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら加熱し水酸基をアセチル化させた後、200 ~ 350 まで昇温して酢酸を留出し、理論留出量の50%まで留出した段階で、トリメシン酸を所定量加えてさらに理論留出量の91%まで酢酸留出させ、反応を完了させる方法が挙げられる。

【0162】

アセチル化させる条件は、通常130 ~ 170 の範囲、好ましくは135 ~ 155 の範囲で通常0.5 ~ 6時間、好ましくは135 ~ 145 の範囲で1 ~ 2時間反応させる。

40

【0163】

重縮合させる温度は、樹状ポリエステル樹脂の溶融温度、例えば、200 ~ 350 の範囲であり、好ましくは樹状ポリエステル樹脂の融点 + 10 以上の温度であり、具体的には240 ~ 280 が好ましい。重縮合させるとき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。減圧度は通常0.1 mmHg (13.3 Pa) ~ 200 mmHg (26600 Pa) であり、好ましくは10 mmHg (1330 Pa) ~ 100 mmHg (13300 Pa) である。なお、アセチル

50

化と重縮合は同一の反応容器で連続して行っても良いが、アセチル化と重縮合を異なる反応容器で行っても良い。

【0164】

得られた樹状ポリエステル樹脂は、それが溶融する温度で反応容器内を例えば、およそ $0.01 \sim 1.0 \text{ kg/cm}^2$ ($0.001 \sim 0.1 \text{ MPa}$) に加圧し、反応容器下部に設けられた吐出口よりストランド状に吐出することができる。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樹脂は、空気中もしくは水中を通過して冷却されたのちに必要に応じて、カッティングもしくは粉碎される。得られたペレット、もしくは粒状または粉状の樹状ポリエステル樹脂は、更に必要に応じて、熱乾燥や真空乾燥により水、酢酸などを除くことができ、重合度の微調整や更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。例えば、窒素気流下、または、減圧下、樹状ポリエステル樹脂の融点 - 5 ~ 融点 - 50 (例えば、200 ~ 300) の範囲で1 ~ 50時間加熱し、所望の重合度まで重縮合し、反応を完了させる方法が挙げられる。

10

【0165】

樹状ポリエステル樹脂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。

【0166】

本発明の樹状ポリエステル樹脂は、数平均分子量は $1,000 \sim 40,000$ であることが好ましく、より好ましくは $1,000 \sim 20,000$ の範囲である。特に数平均分子量が $10,000 \sim 20,000$ の範囲の樹状ポリエステル樹脂は高分子量であることからハンドリング性や耐熱性に優れ、熱可塑性樹脂に溶融混練したときには流動性向上効果が特異的に良好なことから好ましく用いられる。

20

【0167】

なお、この数平均分子量は樹状ポリエステル樹脂が可溶な溶媒を使用してGPC-LS(ゲル浸透クロマトグラフ-光散乱)法により絶対分子量として測定した値である。

【0168】

また、本発明における樹状ポリエステル樹脂の溶融粘度は $0.01 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $0.5 \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、さらには $1 \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が特に好ましい。

30

【0169】

なお、この溶融粘度は樹状ポリエステル樹脂の液晶開始温度 + 10 の条件で、ずり速度 $100 / \text{s}$ 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。

【0170】

こうして得られた本発明の樹状ポリエステル樹脂は、溶融液晶性を示し、せん断応答性が高く、配向により高弾性率化、高ガスバリア化するため、単独でも樹脂材料としての他にコーティング剤などに用いることができる。

【0171】

本発明の熱可塑性樹脂組成物における樹状ポリエステル樹脂(c)の添加量は非晶性樹脂(a)および非晶性樹脂(a)以外の熱可塑性樹脂(b)の合計100重量部に対して、 $0.01 \sim 30$ 重量部である。好ましくは $0.1 \sim 20$ 重量部であり、特に好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量部である。添加量が上記範囲においては、本発明の効果が顕著に得られるために好ましい。

40

【0172】

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、さらに充填材を配合することが可能である。充填材は特に限定されるものでないが、繊維状、板状、粉末状、粒状などのいずれの充填剤も使用することができる。充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、炭酸カルシウムウイスカ、ワラステナイトウイスカ、硼酸アルミウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭

50

化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填材、あるいはタルク、ワラストナイト、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、黒鉛などの非繊維状充填材、およびモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、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が用いられる。層状珪酸塩は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であってもよく、有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンや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としては、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。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熔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。これら充填剤の中で好ましくはガラス繊維、タルク、ワラストナイト、およびモンモリロナイト、合成雲母などの層状珪酸塩であり、特に好ましくはガラス繊維である。また、上記の充填剤は2種以上を併用して使用することもできる。なお、本発明に使用する上記の充填剤はその表面を公知のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。本発明で用いられる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、

10

20

30

40

50

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、エポキシ系が特に好ましい。またシラン系、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、アミノシラン系のカップリング剤が特に好ましい。充填材の配合量は、熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対し、通常 5 ~ 400 重量部であり、好ましくは 20 ~ 300 重量部である。

【0173】

更に本発明においては、熱安定性を保持するために、フェノール系、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ができる。かかる耐熱剤の配合量は、耐熱改良効果の点から本発明の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、0.01 重量部以上、特に 0.02 重量部以上であることが好ましく、成形時に発生するガス成分の観点からは、5 重量部以下、特に 1 重量部以下であることが好ましい。また、フェノール系及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、流動性保持効果が大きく好ましい。

【0174】

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、具体例としては、トリエチレングリコール - ビス [3 - t - ブチル - (5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N、N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナミド)、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、ペンタエリスリチルテトラキス [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]、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - s - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、n - オクタデシル - 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、3, 9 - ビス [2 - (3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ) - 1, 1 - ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼンなどが挙げられる。

【0175】

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 - ヒドロシンナミド)、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。

【0176】

次に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 - 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 - ル - ジ - ホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - クミルフェニル) ペンタエリスリト - 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 - 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、熱可塑性樹脂のコンパウンド中に耐熱材の揮発や分解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。

【0177】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、更に紫外線吸収剤 (たとえばレゾルシノール、サリシレート)、亜リン酸塩、次亜リン酸塩などの着色防止剤、滑剤および離型剤 (ステアリン酸、モンタン酸およびその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど)、染料および顔料を含む着色剤、導電剤あるいは着色剤としてカーボンブラック、結晶核剤、可塑剤、難燃剤 (臭素系難燃剤、燐系難燃剤、赤燐、シリコーン系難燃剤など)、難燃助剤、および帯電防止剤な

10

20

30

40

50

どの通常の添加剤、熱可塑性樹脂以外の重合体を配合して、所定の特性をさらに付与することができる。

【0178】

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く、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、バンパリーミキサー、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とすることができる。中でも、二軸押出機が好ましい。混練方法としては、1) 熱可塑性樹脂、耐衝撃改良材、樹状ポリエステル樹脂を一括混練する方法、2) まず熱可塑性樹脂、耐衝撃改良材を熔融混練し樹脂組成物を得た後に、該樹脂組成物と樹状ポリエステル樹脂を熔融混練する方法、3) まず熱可塑性樹脂、樹状ポリエステル樹脂を熔融混練し樹脂組成物を得た後に、該樹脂組成物と耐衝撃改良材を熔融混練する方法、4) 熱可塑性樹脂に樹状ポリエステルを高濃度に含む樹脂組成物(マスターベレット)を作成し、次いで規定の濃度になるように該樹脂組成物、熱可塑性樹脂、耐衝撃改良材を添加し熔融混練する方法(マスターベレット法)、5) まず押出機上流の供給口より熱可塑性樹脂、耐衝撃改良材を投入し熔融混練した後、押出機下流の供給口より樹状ポリエステル樹脂を投入し熔融混練する方法、6) まず押出機上流の供給口より熱可塑性樹脂、樹状ポリエステル樹脂を投入し熔融混練した後、押出機下流の供給口より耐衝撃改良材を投入し熔融混練する方法などを例示することができ、どのような混練方法を用いてもかまわない。

10

【0179】

本発明の樹脂組成物は、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。

20

【0180】

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、エアフローメーター、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、SMJコネクター、PCB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

30

40

50

、ノートパソコンハウジングおよび内部部品、CRT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(CD、DVD、PD、FDD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、VTR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(CD)、CD-ROM、CD-R、CD-RW、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、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、LEP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、FDDキャリッジ、FDD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、プラ束、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、果物がご、手切れテープ、イーザーピール包装、卵パック、HDD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、ふる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、IDカード、IC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、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、ペンキャップ、ガスライター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

10

20

30

40

50

動車用コネクタとして特に有用である。

【0181】

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。

【実施例】

【0182】

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。

【0183】

参考例 1

攪拌翼、留出管を備えた反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 870 g (6.300 モル)、4,4' - ジヒドロキシビフェニル 327 g (1.890 モル)、ハイドロキノン 89 g (0.810 モル)、テレフタル酸 292 g (1.755 モル)、イソフタル酸 157 g (0.945 モル) および無水酢酸 1367 g (フェノール性水酸基合計の 1.03 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 時間反応させた後、320 °C まで 4 時間で昇温した。その後、重合温度を 320 °C に保持し、1.0 時間で 1.0 mmHg (133 Pa) に減圧し、更に 90 分間反応を続け、トルクが 15 kg/cm に到達したところで重縮合を完了させた。次に反応容器内を 1.0 kg/cm² (0.1 MPa) に加圧し、直径 10 mm の円形吐出口を 1 ケ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズし、液晶開始温度は 295 °C で、数平均分子量 12,000 の液晶性ポリエステル (B-5) を得た。

【0184】

参考例 2

N,N - ジメチルアセトアミド (DMAC) 65 リットルに 4,4' - ジアミノジフェニルエーテル (DDE) 11.00 kg およびメタフェニレンジアミン (MPDA) 2.54 kg を溶解し、氷浴で冷却しながら、粉末状の無水トリメリット酸モノクロリド (TMAC) 15.10 kg を内温が 30 °C を超えないような速度で添加した。TMAC を全て添加した後、無水トリメリット酸 (TMA) 1.443 kg を添加し、30 °C で 2 時間攪拌保持した。粘調となった重合液をカッターミキサーに張った 100 リットルの水中に投入し、高速攪拌することにより、スラリー状にポリマーを析出させた。得られたスラリーを遠心分離機で脱水処理した。脱水後のケーキを 80 °C の水 200 リットルを用いて洗浄し、再度遠心分離機で脱水処理した。得られたケーキを、熱風乾燥機を用いて 220 °C / 5 時間の条件で乾燥し、溶液粘度 0.5 dl/g の粉末状ポリマー (A-4) を得た。

【0185】

参考例 3

オートクレーブに硫化ナトリウム・9 水塩 240.2 g (1.00 モル)、水酸化ナトリウム 0.15 g、および N - メチルピロリドン 500 g、4,4' - ジクロロジフェニルスルホン 287.2 g (1.00 モル)、1,4 - ベンゾキノン 5.4 g (0.05 モル) を仕込み、200 °C まで昇温し、更に 1 時間その温度に保った。反応終了後、ただちに室温まで冷却した。反応混合液からポリマーを分離するには 100 メッシュの篩を用いた。ポリマーを希塩酸で数回洗浄し、さらに 160 °C の熱水で 2 回洗浄して 238.4 g のポリマー (A-9) を得た。A-9 はウペローデ粘度計で 30 °C 、N - メチルピロリドン中 1.0 % の粘度を測定したところ 0.69 dl/g であった。

【0186】

参考例 4

攪拌翼、留出管を備えた反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 48.0 g (0.35 モル)、4,4' - ジヒドロキシビフェニル 30.9 g (0.17 モル)、テレフタル酸 5.41 g (0.033 モル)、固有粘度が約 0.6 dl/g の PET 10.4 g (0.05

10

20

30

40

50

4 モル)、トリメシン酸 42.0 g (0.20 モル)、および無水酢酸 76.3 g (フェノール性水酸基合計の 1.1 当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 145 で 1.5 時間反応させた後、280 まで昇温して脱酢酸重縮合反応を行った。4 時間攪拌し、酢酸の理論留出量の約 76% が留出したところで加熱、攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出し、樹状ポリエステル樹脂 (C-1) を得た。

【0187】

この樹状ポリエステル樹脂 (C-1) は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R 部分の構造が、p-オキシベンゾエート単位の含量 p が 2.0、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 0.5、テレフタレート単位の含量 r が 0.5 であり、 $p + q + r = 3$ であり、分岐点の含有率は 25 モル%であった。また末端構造はカルボン酸とアセチル基の比率が 75 : 25 であった。

10

【0188】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点 T_m は 180、液晶開始温度は 159 で、数平均分子量 2100 であった。

【0189】

なお、融点 (T_m) は示差熱量測定において、ポリマーを室温から 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 分間保持した後、20 / 分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、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。

【0190】

20

液晶開始温度は、せん断応力加熱装置 (CSS-450) によりせん断速度 100 (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て測定した。

【0191】

また、分子量は樹状ポリエステル樹脂が可溶な溶媒であるペンタフルオロフェノールを使用して 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。

【0192】

参考例 5

攪拌翼、留出管を備えた反応容器に p-ヒドロキシ安息香酸 48.0 g (0.35 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 30.9 g (0.17 モル)、テレフタル酸 5.41 g (0.033 モル)、固有粘度が約 0.6 dL/g の PET 10.4 g (0.054 モル)、トリメシン酸 42.0 g (0.20 モル)、および無水酢酸 76.3 g (フェノール性水酸基合計の 1.1 当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 145 で 1.5 時間反応させた後、250 まで昇温して脱酢酸縮合反応を行った。反応器内温が 250 に達した後、安息香酸 14.7 g (0.12 モル)を加えて 280 まで昇温させた。酢酸の理論留出量の 100% が留出したところで加熱、攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出し、樹状ポリエステル樹脂 (C-2) を得た。

30

【0193】

この樹状ポリエステル樹脂 (C-2) は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R 部分の構造が、p-オキシベンゾエート単位の含量 p が 2.0、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 0.5、テレフタレート単位の含量 r が 0.5 であり、 $p + q + r = 3$ であり、分岐点の含有率は 25 モル%であった。また末端構造はカルボン酸と安息香酸エステルであった。

40

【0194】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点 T_m は 182、液晶開始温度は 163 で、数平均分子量 2500 であった。

【0195】

参考例 6

攪拌翼、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 (

50

0.48モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル8.38g(0.045モル)、テレフタル酸7.48g(0.045モル)、固有粘度が約0.6dl/gのポリエチレンテレフタレート14.41g(0.075モル)および無水酢酸62.48g(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時間反応させた後、トリメシン酸31.52g(0.15モル)を加えて260まで昇温し、3時間攪拌し、酢酸の理論留出量の91%が留出したところで加熱、攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出して、樹状ポリエステル樹脂(C-3)を得た。

【0196】

この樹状ポリエステル樹脂(C-3)は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R部分の構造が、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、 $p + q + r = 4$ であり、分岐点の含有率は20モル%であった。また末端構造はアセチル基であった。

10

【0197】

なお、分岐状態については、核磁気共鳴スペクトル解析から得られる情報は、平均値であるため、小数点1桁を四捨五入して分岐度は整数として算出した。分岐度とは、分岐点Dにおいて、3つの官能基の内、幾つが反応しているかを表すものである。核磁気共鳴スペクトルは、プロトン核でペンタフルオロフェノール50%：クロロホルム50%混合溶媒で40で測定し、p-オキシベンゾエート単位由来の7.44ppmおよび8.16ppmのピーク、4,4'-ジオキシビフェニル単位由来の7.04ppm、7.70ppmのピーク、テレフタレート単位由来の8.31ppmのピーク、エチレンオキシド単位由来の4.75ppmのピーク、トリメシン酸由来の構造単位由来の9.25ppmのピークが検出され、ピーク強度比から各構造単位の含量p、q、rおよび分岐点の含有量を算出した。

20

【0198】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点 T_m は185、液晶開始温度は159で、数平均分子量2300であった。

【0199】

参考例7

攪拌翼、留出管を備えた500mLの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸58.01g(0.42モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル23.46g(0.126モル)、ハイドロキノン5.95g(0.054モル)、テレフタル酸19.44g(0.117モル)、イソフタル酸(0.063モル)および無水酢酸79.63g(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時間反応させた後、トリメシン酸31.52g(0.15モル)を加えて260まで昇温し、3時間攪拌し、酢酸の理論留出量の91%が留出したところで加熱、攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出し樹状ポリエステル樹脂(C-4)を得た。

30

【0200】

この樹状ポリエステル樹脂(C-4)は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R部分の構造が、p-オキシベンゾエート単位の含量pが2.14、4,4'-ジオキシビフェニル単位とジオキシベンゼン単位の含量qが0.92、テレフタレート単位、イソフタレート単位の含量rが0.92であり、 $p + q + r = 4$ であり、分岐点含有率は20モル%であった。トリメシン酸の末端官能基を除いた末端構造はカルボン酸とアセチル基の比率が75:25であった。

40

【0201】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点 T_m は186、液晶開始温度は159で、数平均分子量2100であった。

【0202】

参考例8

攪拌翼、留出管を備えた500mLの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸60.50g

50

(0.44 モル)、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 30.49 g (0.162 モル)、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル 18.62 g (0.10 モル) および無水酢酸 61.25 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 時間反応させた後、トリメシン酸 31.52 g (0.176 モル) を加えて 260 まで昇温し、3 時間攪拌し、酢酸の理論留出量の 91% が留出したところで加熱、攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出し、樹状ポリエステル樹脂 (C - 5) を得た。

【0203】

この樹状ポリエステル樹脂 (C - 5) は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R 部分の構造が、p - オキシベンゾエート単位および 6 - オキシ - 2 - ナフトエート単位の含量 p が 3.42、4, 4' - ジオキシビフェニル単位の含量 q が 0.58 であり、 $p + q + r = 4$ であり、分岐点含有率は 20 モル% であった。トリメシン酸の官能基を除いた末端の構造はカルボン酸と水酸基の比率が 75 : 25 であった。

10

【0204】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点 T_m は 168 、液晶開始温度は 145 で、数平均分子量 2100 であった。

【0205】

参考例 9

攪拌翼、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 58.01 g (0.42 モル)、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル 23.46 g (0.126 モル)、ハイドロキノン 5.95 g (0.054 モル)、テレフタル酸 19.44 g (0.117 モル)、イソフタル酸 (0.063 モル) および無水酢酸 79.63 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 時間反応させた後、トリメシン酸 15.13 g (0.072 モル) を加えて 260 まで昇温し、3 時間攪拌し、酢酸の理論留出量の 91% が留出したところで加熱、攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出し、樹状ポリエステル樹脂 (C - 6) を得た。

20

【0206】

この樹状ポリエステル樹脂 (C - 6) は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R 部分の構造が、p - オキシベンゾエート単位の含量 p が 4.84、4, 4' - ジオキシビフェニル単位とジオキシベンゼン単位の含量 q が 2.09、テレフタレート単位とイソフタレート単位の含量 r が 2.09 であり、 $p + q + r = 9$ であり、分岐点含有率は 10 モル% であった。トリメシン酸の官能基を除く末端構造はカルボン酸とアセチル基の比率が 75 : 25 であった。

30

【0207】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点 T_m は 208 、液晶開始温度は 189 で、数平均分子量 4500 であった。

【0208】

参考例 10

攪拌翼、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 58.01 g (0.42 モル)、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル 23.46 g (0.126 モル)、ハイドロキノン 5.95 g (0.054 モル)、テレフタル酸 19.44 g (0.117 モル)、イソフタル酸 (0.063 モル) および無水酢酸 79.63 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 時間反応させた後、p - レゾルシル酸 23.12 g (0.15 モル) を加えて 260 まで昇温し、3 時間攪拌し、酢酸の理論留出量の 91% が留出したところで加熱、攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出し、樹状ポリエステル樹脂 (C - 7) を得た。

40

【0209】

この樹状ポリエステル樹脂 (C - 7) は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R 部分の構造が、p - オキシベンゾエート単位の含量 p が 2.14、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 0.92、テレフタレート単位の含量 r が 0.

50

92であり、 $p + q + r = 4$ であり、分岐点含有率は20モル%であった。末端構造はカルボン酸とアセチル基の比率が42:58であった。

【0210】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点 T_m は176、液晶開始温度は152で、数平均分子量2000であった。

【0211】

参考例11

攪拌翼および留出管を備えた500mLの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸66.3g(0.48モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル8.38g(0.045モル)、テレフタル酸7.48g(0.045モル)、固有粘度が約0.6dL/gのポリエチレンテレフタレート14.40g(0.075モル)、-レゾルシル酸42.72g(0.28モル)および無水酢酸78.26g(フェノール性水酸基合計の1.08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、260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、安息香酸25.6g(0.21モル;理論アセトキシ末端に対して1.000倍)を添加し、酢酸を100%まで留出させたところで、加熱および攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出して樹状ポリエステル樹脂(C-8)を得た。

【0212】

この樹状ポリエステル樹脂(C-8)は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R部分の構造が、p-オキシベンゾエート単位の含量pが1.32、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0.33、テレフタレート単位の含量rが0.33であり、 $p + q + r = 2$ であり、分岐点含有率は30モル%であった。末端構造はカルボン酸とアセチル基の比率が50:50であった。

【0213】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点 T_m は182、液晶開始温度は152で、数平均分子量3500であった。

【0214】

参考例12

攪拌翼、留出管を備えた500mLの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸66.3g(0.48モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル8.38g(0.045モル)、テレフタル酸7.48g(0.045モル)、固有粘度が約0.6dL/gのポリエチレンテレフタレート14.41g(0.075モル)および無水酢酸62.48g(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時間反応させた後、260まで昇温し、3時間攪拌し、酢酸の理論留出量の91%が留出したところで加熱、攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出し、直鎖状の液晶樹脂(E-1)を得た。

【0215】

この液晶樹脂(E-1)の融点は264、液晶開始温度は232で、数平均分子量2200であった。

【0216】

参考例13

攪拌翼、留出管を備えた500mLの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸66.3g(0.48モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル8.38g(0.045モル)、テレフタル酸7.48g(0.045モル)、固有粘度が約0.6dL/gのポリエチレンテレフタレート14.41g(0.075モル)および無水酢酸62.48g(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時間反応させた後、トリメシン酸6.62g(0.032モル)を加えて260まで昇温し、3時間攪拌し、酢酸の理論留出量の91%が留出したところで加熱、攪拌を停止し、内容物を冷水中に吐出し、樹状ポリエステル樹脂(E-2)を得た。

【0217】

この樹状ポリエステル樹脂 (E - 2) は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R 部分の構造が、p - オキシベンゾエート単位の含量 p が 10.22、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 4.41、テレフタレート単位の含量 r が 4.41 であり、 $p + q + r = 19$ であり、分岐点含有率は 5 モル%であった。

【0218】

得られたポリエステルの融点 T_m は 232、液晶開始温度は 215 で、数平均分子量 2200 であった。

【0219】

参考例 14

攪拌翼、冷却器を備えた反応容器を窒素置換した後、トリメチロールプロパン 5 部、2, 2' - ビス(ヒドロキシメチル)ヘプタン酸 50 部、ステアリン酸 7 部および p - トルエンスルホン酸 0.2 部を仕込み、窒素気流下、140 で攪拌しながら 2 時間反応し、さらに 140、67 Pa で 1 時間反応させ、樹状樹脂 (E - 3) を得た。E - 3 を分析した結果、数平均分子量 1900 であった。

【0220】

参考例 15

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 51.93 g (0.38 モル)、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル 19.1 g (0.10 モル)、テレフタル酸 5.86 g (0.035 モル)、トリメシン酸 21.2 g (0.10 モル)、安息香酸 5.55 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 11.3 g (0.059 モル) および無水酢酸 65.3 g (フェノール性水酸基合計の 1.10 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。3 時間かけて 290 まで昇温した後、重合温度を 290 に保持したまま 30 分で 1.0 mmHg (133 Pa) に減圧し、攪拌トルクが 2.5 kg・cm に到達したところで重合反応を停止し内容物を水中に吐出した。得られた樹状ポリエステル樹脂 (C - 9) は、110 で 4 時間加熱乾燥した後ブレンダーを用いて粉碎し、エタノールおよび脱イオン水で洗浄した。その後、真空加熱乾燥機を用いて 110 で 16 時間真空乾燥し、得られた粉体状樹状ポリエステルを各種測定に供した。

【0221】

得られた樹状ポリエステル樹脂 (C - 9) について核磁気共鳴スペクトル分析を行った結果、トリメシン酸含有量は 14 モル%であった。

【0222】

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、トリメシン酸含有量を算出し、小数点以下は四捨五入した。

【0223】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点は 235、液晶開始温度は 191 で数平均分子量 12500 であった。高化式フローテスターを用い、温度 260、剪断速度 100 / s で測定した溶融粘度は 18 Pa・s であった。

【0224】

参考例 16

反応に用いるモノマーの仕込み重量を、p - ヒドロキシ安息香酸 50.4 g (0.37 モル)、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル 12.4 g (0.067 モル)、2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 25.4 g (0.14 モル)、トリメシン酸 21.0 g (0.10 モル)、安息香酸 5.50 g (0.045 モル) および無水酢酸 71.1 g (フェノール性水酸基合計の 1.10 当量) とした以外は参考例 15 と同様にして樹状ポリエステル樹

脂 (C - 10) を得た。

【0225】

得られた樹状ポリエステル樹脂 (C - 10) のトリメシン酸含有量は14モル%、融点は225、液晶開始温度は186で数平均分子量11900であった。高化式フローテスターを用い、温度260、剪断速度100/sで測定した熔融粘度は14Pa・sであった。

【0226】

(1) 流動性

住友重機社製SG75H-MIVを用いて、表に記載のシリンダー温度、金型温度に設定し、射出圧力を30MPaに設定し、200mm長×10mm幅×1mm厚の棒流動試験片を用い、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。

10

【0227】

(2) 熔融粘度

キャピログラフ (東洋精機製) により、表に記載の測定温度でキャピラリー長さ (L) 10mm×キャピラリー径 (D) 1mmのキャピラリーを用いて測定したせん断速度100/sの値である。

【0228】

(3) 引張強度、引張伸び

ASTM D638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号ダンベル試験片についてクロスヘッド速度10mm/minで引張試験を行い、求めた。

20

【0229】

(4) 耐衝撃性

ASTM D256に準じて、23における3mm厚ノッチ付き成形品のアイゾット衝撃強度を測定した。

【0230】

(5) 耐熱性

曲げ試験片 (厚さ1/4インチ) を用いて、ASTM法D648に準じて荷重たわみ温度 (1.82MPa) 測定を行った。

30

【0231】

(実施例1~15、比較例1~11)

下に示す各成分を表1、表2に記載の各割合でドライブレンドした後、押出機メインフィーダーより供給し、日本製鋼所社製TEX30型2軸押出機で、表に示すシリンダー設定温度で、スクリー回転数200rpmに設定して熔融混練を行い、ダイから吐出されるガットは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。得られたペレットは80で12時間減圧乾燥し、表に示したシリンダー温度、金型温度に設定して射出成形 (住友重機社製SG75H-MIV) により試験片を調製した。各サンプルの流動性、機械特性、耐熱性を評価した結果は表1、表2に示すとおりである。比較例1~6は、非晶性樹脂 (a) を添加しない比較例7と比較して、耐熱性の向上は見られる反面、流動性が大きく低下する。比較例8は直鎖状の液晶樹脂であり、比較例9については本発明の要件を満たしていない樹状ポリエステル樹脂を用いた場合であるが流動性の向上効果は見られなかった。比較例10、11は本発明とは異なる構造を有する樹状樹脂を配合した場合であるが流動性の向上効果はあるものの物性低下が見られた。これに対して、本実施例は機械特性、耐熱性および流動性をバランス良く有している。

40

【0232】

【表 1】

表 1

		実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
		70	50	30	10	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	50
非晶性樹脂	A-1	重量%														
	B-1	重量%														
	B-2	重量%														
熱可塑性樹脂	C-1	重量部						2	2							
	C-2	重量部	10	5	2	2	0.2	5								
	C-3	重量部								2						
	C-4	重量部									2					
	C-5	重量部										2				
	C-6	重量部											2			
	C-7	重量部												2		
	C-8	重量部													2	2
耐衝撃改良材	E-1	重量部														15
	シリンドー設定温度	°C	280	280	280	280	280	280	250	280	280	280	280	280	280	280
	シリンドー設定温度	°C	280	280	280	280	280	280	250	280	280	280	280	280	280	280
射出成形	金型設定温度	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	40	40	40
	流動長	mm	80	110	155	195	185	140	175	140	145	140	130	125	155	95
	溶融粘度 (測定温度)	Pa・s (°C)	320 (280)	200 (280)	130 (280)	85 (280)	95 (280)	150 (280)	115 (250)	145 (280)	140 (280)	145 (280)	150 (280)	155 (280)	125 (280)	230 (280)
引張強度	引張強度	MPa	68	75	78	80	77	76	74	78	77	77	80	81	78	61
	引張伸び	%	57	74	81	94	82	78	65	153	72	68	65	61	85	78
	耐衝撃性	J/m	43	46	44	52	46	47	55	46	44	42	40	41	49	430
耐熱性	耐熱性	°C	178	138	117	92	113	117	95	113	113	114	113	113	116	97

【表 2】

表2

		比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
非晶性樹脂	A-1	重量%	70	50	30	10	50	30	—	30	30	30
	B-1	重量%	30	50	70	90	50	—	100	70	70	70
	B-2	重量%	—	—	—	—	—	70	—	—	—	—
添加剤	D-1	重量部	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—
	D-2	重量部	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—
	D-3	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
	D-4	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
耐衝撃改良材	E-1	重量部	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—
溶融混練 射出成形	シリンダー設定温度	°C	280	280	280	280	280	250	280	280	280	280
	シリンダー設定温度	°C	280	280	280	280	280	250	280	280	280	280
	金型設定温度	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
流動長 溶融粘度 (測定温度) 引張強度 引張伸び 耐衝撃性 耐熱性	流動長	mm	45	65	110	135	50	80	165	120	125	130
	溶融粘度 (測定温度)	Pa・s (°C)	500 (280)	350 (280)	210 (280)	170 (280)	420 (280)	250 (250)	120 (280)	195 (280)	190 (280)	170 (280)
	引張強度	MPa	67	73	77	80	60	73	78	84	80	65
	引張伸び	%	54	72	78	96	80	161	103	75	81	28
	耐衝撃性	J/m	44	45	45	49	450	53	45	46	44	30
	耐熱性	°C	178	138	117	92	95	85	60	120	105	100

(実施例 16 ~ 18、20 ~ 29、参考例 1、比較例 12 ~ 22)

下に示す各成分を表 3、表 4 に記載の各割合でドライブレンドした後、押出機メインフィーダーより供給し、日本製鋼所社製 TEX 30 型 2 軸押出機で、表に示すシリンダー設定温度、スクリー回転数 200 rpm に設定して熔融混練を行い、ダイから吐出されるガットは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 16 ~ 18、20 ~ 24、参考例 1、比較例 12 ~ 17は 110 で 12 時間熱風乾燥し、実施例 25 ~ 28、比較例 18 ~ 21 については 80 で 12 時間減圧乾燥した後、表に示したシリンダー温度、金型温度に設定して射出成形（住友重機社製 SG 75 H - M I V）により試験片を調製した。各サンプルの流動性、機械特性、耐熱性を評価した結果は表 3、表 4 に示すとおりである。樹状ポリエステル樹脂（c）を添加しない比較例 11 ~ 21 と比較して、本実施例は機械特性、耐熱性および流動性をバランスに優れていることが明らかである。

【 0 2 3 5 】

【表 3】

表 3

		実施例			参考例	実施例													
		16	17	18		1	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29			
非晶性樹脂	A-2	重量%	50	50	50	50	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—			
	A-3	重量%	—	—	—	—	10	30	—	20	—	—	—	—	—	—			
	A-4	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—			
	A-5	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—			
	A-6	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—			
	A-7	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—			
	A-8	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—			
	A-9	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10			
	B-1	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	90	90	90	90			
熱可塑性樹脂	B-3	重量%	50	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	B-4	重量%	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	B-5	重量%	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	B-6	重量%	—	—	—	—	90	70	—	—	90	—	—	—	—	—			
	B-7	重量%	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—			
	B-8	重量%	—	—	—	—	—	—	—	80	—	—	—	—	—	—			
	C-2	重量部	—	—	—	—	2	2	2	—	2	2	2	—	—	2			
	C-8	重量部	2	2	2	2	—	—	—	2	—	—	—	2	2	—			
相溶化剤	F-1	重量部	—	—	—	—	1	1	—	—	1	—	—	—	—	—			
	F-2	重量部	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
溶融混練	シリンダー設定温度	°C	250	250	250	290	300	300	250	280	300	280	280	280	280	280			
射出成形	シリンダー設定温度	°C	250	250	250	290	300	300	250	280	300	280	280	280	280	280			
	金型設定温度	°C	80	80	40	80	130	130	60	40	130	80	80	80	80	80			
流動長		mm	110	90	95	125	175	135	105	95	170	175	175	180	165	160			
溶融粘度 (測定温度)		Pa・s (°C)	180 (250)	240 (250)	180 (250)	175 (300)	95 (300)	140 (300)	190 (250)	240 (280)	100 (300)	95 (280)	95 (280)	90 (280)	100 (280)	95 (280)			
引張強度		MPa	58	62	62	110	82	86	57	81	82	77	82	87	76	82			
引張伸び		%	110	140	55	13	70	80	110	105	50	94	78	71	80	71			
耐衝撃性		J/m	260	350	150	35	38	37	350	38	37	49	47	40	49	43			

【表 4】

表4

		比較例										
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
非晶性樹脂	A-2	重量%	50	50	—	50	—	—	—	—	—	—
	A-3	重量%	—	—	10	—	20	—	—	—	—	—
	A-4	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-5	重量%	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
	A-6	重量%	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
	A-7	重量%	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
	A-8	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
	A-9	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	B-1	重量%	—	—	—	—	—	90	90	90	90	90
熱可塑性樹脂	B-3	重量%	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-4	重量%	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-5	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-6	重量%	—	—	90	—	—	—	—	—	—	—
	B-7	重量%	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—
	B-8	重量%	—	—	—	—	80	—	—	—	—	—
	F-1	重量部	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
	F-2	重量部	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
相溶化剤	溶解混練	°C	250	250	290	300	250	280	280	280	280	280
	射出成形	°C	250	250	290	300	250	280	280	280	280	280
流動長 溶融粘度 (測定温度) 引張強度 引張伸び 耐衝撃性	金型設定温度	°C	80	40	80	130	80	80	80	80	80	80
	流動長	mm	55	60	105	145	50	120	115	125	110	108
	溶融粘度 (測定温度)	Pa・s (°C)	300 (250)	280 (300)	210 (300)	130 (300)	350 (250)	160 (280)	165 (280)	155 (280)	175 (280)	170 (280)
	引張強度	MPa	59	61	105	83	55	80	81	88	78	81
	引張伸び	%	120	60	15	72	105	110	81	70	84	68
耐衝撃性	耐衝撃性	J/m	250	145	31	37	370	35	51	41	50	40

【 0 2 3 7 】

(実施例 3 0 ~ 3 3)

下に示す各成分を表 5 に記載の各割合でドライブレンドした後、押出機メインフィーダ

10

20

30

40

50

ーより供給し、日本製鋼所社製TEX30型2軸押出機で、表に示すシリンダー設定温度、スクリー回転数200rpmに設定して熔融混練を行い、ダイから吐出されるガットは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30～31は80 で12時間減圧乾燥した後、実施例32～36、比較例18～21については110 で12時間熱風乾燥した後、表に示したシリンダー温度、金型温度に設定して射出成形（住友重機社製SG75H-MIV）により試験片を調製した。各サンプルの流動性、機械特性、耐熱性を評価した結果は表5に示すとおりである。樹状ポリエステル樹脂（c）を添加しない比較例と比較して、本実施例は特異的に流動性が優れていることが明らかである。

【0238】

【表5】

表5

		実施例					
		30	31	32	33	34	35
非晶性樹脂	A-1	重量%	30	—	—	—	—
	A-2	重量%	—	50	50	—	—
	A-3	重量%	—	—	—	30	20
熱可塑性樹脂	B-1	重量%	70	—	—	—	—
	B-3	重量%	—	50	50	—	—
	B-6	重量%	—	—	—	70	—
	B-8	重量%	—	—	—	—	80
樹状ポリエステル樹脂	C-9	重量部	2	2	—	2	2
	C-10	重量部	—	2	2	—	—
相溶化剤	F-1	重量部	—	—	—	1	—
溶解混練	シリンダー設定温度	°C	280	280	250	300	280
射出成形	シリンダー設定温度	°C	280	280	250	300	280
	金型設定温度	°C	80	80	80	130	40
流動長		mm	175	165	135	125	105
熔融粘度 (測定温度)		Pa・s (°C)	105 (280)	120 (280)	160 (250)	175 (250)	225 (280)
引張強度		MPa	81	79	59	59	81
引張伸び		%	105	93	125	114	112
耐衝撃性		J/m	58	51	310	285	42

10

20

30

40

50

【 0 2 3 9 】

本実施例および比較例に用いた非晶性樹脂 (a) は以下の通りである。

A - 1 : ガラス転移温度 2 2 0 、固有粘度が 0 . 5 0 d l / g (3 0 、クロロホルム中) であるポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレン) エーテル樹脂と無水マレイン酸 1 重量部とラジカル発生剤 (パーヘキシン 2 5 B : 日本油脂製) 0 . 1 重量部をドライブレンドし、シリンダー温度 3 2 0 にて溶融混練して得た樹脂。

A - 2 : ガラス転移温度 1 4 5 、全光線透過率 8 9 % のポリカーボネート樹脂 (出光興産製 “ タフロン ” A 1 9 0 0)

A - 3 : ガラス転移温度 2 1 4 のポリエーテルイミド樹脂 (G E プラスチック社製 “ ウルテム ” 1 0 1 0)

A - 4 : 参考例 2 により得られたポリアミドイミド樹脂。

A - 5 : ガラス転移温度 1 8 5 のポリスルホン樹脂 (ソルベイアドバンストポリマーズ製 “ ユーデル ” P 1 7 0 0)

A - 6 : ガラス転移温度 2 2 0 のポリエーテルスルホン樹脂 (ソルベイアドバンストポリマーズ製 “ レーデル A ” A 3 0 0)

A - 7 : ガラス転移温度 1 9 5 のポリアリレート樹脂 (ユニチカ製 “ U ポリマー ” U - 1 0 0)

A - 8 : ガラス転移温度 1 6 0 の非晶ポリアミド樹脂 (エムス製 “ グリルアミド ” T R 5 5)

A - 9 : 参考例 3 により得られたポリフェニレンスルフィドスルホン樹脂。

同様に、熱可塑性樹脂 (b) は以下の通りである。

B - 1 : 融点 2 6 5 、 9 8 % 硫酸 1 g / d l での相対粘度 2 . 9 5 のナイロン 6 6 樹脂 (東レ製 “ アミラン ” C M 3 0 0 1 N)

B - 2 : 融点 2 2 5 、 9 8 % 硫酸 1 g / d l での相対粘度 2 . 8 0 のナイロン 6 樹脂 (東レ製 “ アミラン ” C M 1 0 1 0)

B - 3 : 融点 2 2 5 、固有粘度 0 . 8 5 d l / g のポリブチレンテレフタレート樹脂 (東レ製 “ トレコン ” 1 1 0 0 S)

B - 4 : 融点 1 7 0 、重量平均分子量 (P M M A 換算) 1 6 万、D 体含有率 1 . 2 % のポリ L 乳酸樹脂。

B - 5 : 参考例 1 により得られた液晶ポリエステル樹脂。

B - 6 : 融点 2 8 0 、 M F R = 2 0 0 g / 1 0 分 (3 1 5 . 5 、 5 k g 荷重) の P P S 樹脂 (東レ製 “ トレリナ ” M 2 5 8 8)

B - 7 : I S O 1 1 3 3 に従って測定した M F R = 1 8 g / 1 0 分 (2 2 0 、 1 0 k g 荷重) の A B S 樹脂 (東レ製 “ トヨラック ” A B S 9 0 0 - 3 5 2)

B - 8 : 融点 2 6 0 、固有粘度 1 . 2 7 、カルボキシル末端基量 1 4 e q / t のポリエチレンテレフタレート樹脂。

【 0 2 4 0 】

同様に、流動性改良剤 (c) は以下の通りである。

C - 1 : 参考例 4

C - 2 : 参考例 5

C - 3 : 参考例 6

C - 4 : 参考例 7

C - 5 : 参考例 8

C - 6 : 参考例 9

C - 7 : 参考例 1 0

C - 8 : 参考例 1 1

C - 9 : 参考例 1 5

C - 1 0 : 参考例 1 6。

【 0 2 4 1 】

同様に以下を添加して用いた。

D - 1 : 参考例 1 2

D - 2 : 参考例 1 3

D - 3 : 参考例 1 4

D - 4 : P e r s t o r p 社製の分子量 3 5 0 0 のハイパーブランチポリマー (P e r s t o r p 製 “ B O L T O R N ” H 3 0)

同様に以下を耐衝撃改良材として用いた。

E - 1 : スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン共重合体 (クレイトンポリマー ジャパン製 “ クレイトン ” G 1 6 5 1)

同様に以下を相溶化剤として用いた。

F - 1 : 3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン (信越シリコーン製 K B E - 9 0 0 7) 10

F - 2 : グリシジルエステル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン製 “ エピコート ” 1 9 1 P)

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 4 6 1 2 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 1 1 6 8 1 8 (W O , A 1)
特表 2 0 0 5 - 5 2 0 0 2 8 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 4 0 1 3 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 L 6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 8