

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5098461号  
(P5098461)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 101/00 (2006.01)** CO8L 101/00  
**CO8L 77/00 (2006.01)** CO8L 77/00  
**CO8L 23/00 (2006.01)** CO8L 23/00

請求項の数 10 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2007-165449 (P2007-165449)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成19年6月22日(2007.6.22)	(72) 発明者	濱口 美都繁 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
(65) 公開番号	特開2008-31441 (P2008-31441A)	(72) 発明者	横江 牧人 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
(43) 公開日	平成20年2月14日(2008.2.14)	審査官	車谷 治樹
審査請求日	平成22年6月21日(2010.6.21)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-176127 (P2006-176127)		
(32) 優先日	平成18年6月27日(2006.6.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

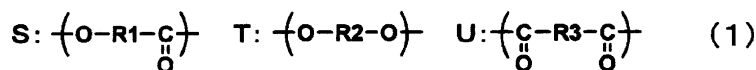
(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

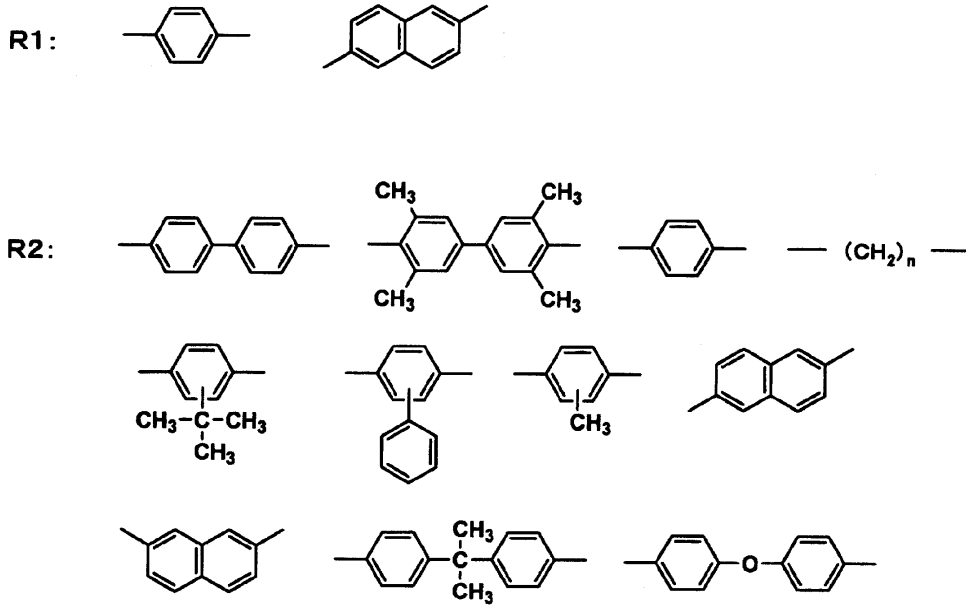
熱可塑性樹脂 ( a ) 1 0 0 重量部に対して、耐衝撃改良材 ( b ) 1 ~ 1 0 0 重量部、および芳香族オキシカルボニル単位 ( S )、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位 ( T )、および、芳香族ジカルボニル単位 ( U ) から選ばれる少なくとも1種の構造単位と3官能以上の有機残基 ( D ) とを含み、かつ、前記 S、T および U はそれぞれ下式 ( 1 ) で示される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位であり、Dの含有量が樹状ポリエステルを構成する全単量体に対して 7 . 5 ~ 5 0 モル%の範囲にあり、熔融液晶性を示す樹状ポリエステル樹脂 ( c ) 0 . 0 1 ~ 3 0 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【化1】



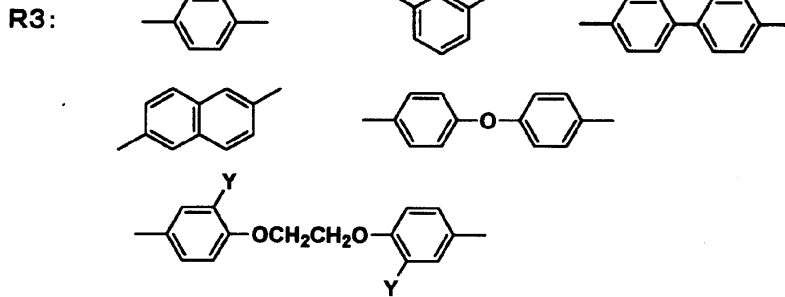
(ここで、R1、R2およびR3は、それぞれ下式で示される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位である。)

## 【化2】



10

20



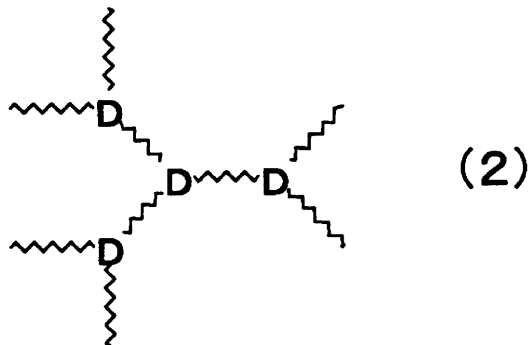
(ただし、式中Yは、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種である。式中nは2～8の整数である。)

30

## 【請求項2】

前記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記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【化3】



40

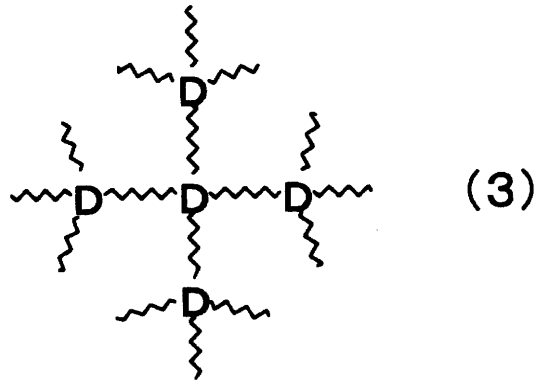
(ここで、Dは3官能化合物の有機残基であり、D-D間はエステル結合および/またはアミド結合により直接、あるいは、前記S、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合している。)

## 【請求項3】

50

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】



10

(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。)

【請求項4】

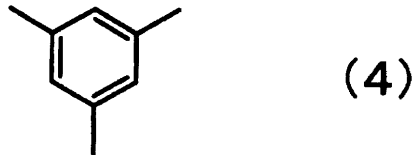
前記樹状ポリエステル樹脂(c)のDで表される有機残基が芳香族化合物由来の構造単位であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

20

【請求項5】

前記樹状ポリエステル樹脂(c)のDで表される有機残基が下式(4)で示される有機残基であることを特徴とする請求項4記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化5】



30

【請求項6】

前記耐衝撃改良材(b)がオレフィン系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】

前記耐衝撃改良材(b)が不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたエチレン/オレフィン共重合体またはエチレン/不飽和カルボン酸エステル共重合体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】

前記熱可塑性樹脂(a)がポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

40

【請求項9】

請求項1~8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。

【請求項10】

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請求項9に記載の成形品。

【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

50

は、流動性、耐衝撃性、機械特性が高度にバランス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。

【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広く使用されている。

10

【0003】

しかしながら、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の向上が求められている。これに対し熱可塑性樹脂に液晶性樹脂を混合することで流動性が改良されることが知られており、これまでに様々な検討がなされてきた。特許文献1～4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、その改良効果が十分でなく、また流動性改良に伴い機械物性の低下を生じることから、更なる良流動化手法の開発が求められている。

【特許文献1】国際公開第2005/75563号公報（請求項）

20

【特許文献2】国際公開第2005/75565号公報（請求項）

【特許文献3】国際公開第2006/42705号公報（請求項）

【特許文献4】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】

【0004】

本発明は、流動性、耐衝撃性、機械特性が高度にバランス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】

【0005】

30

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。

【0006】

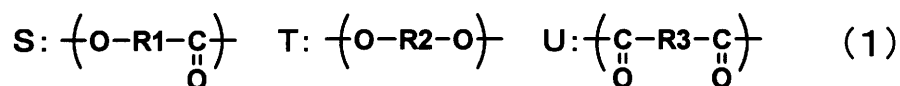
すなわち、本発明は、

1. 熱可塑性樹脂(a)100重量部に対して、耐衝撃改良材(b)1～100重量部、および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官能以上の有機残基(D)とを含み、かつ、前記S、TおよびUはそれぞれ下式(1)で示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、D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、熔融液晶性を示す樹状ポリエステル樹脂(c)0.01～30重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

40

【0007】

【化1】



【0008】

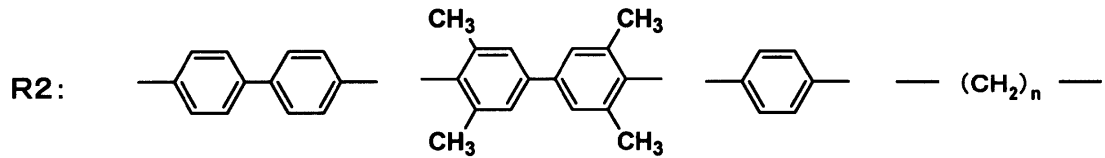
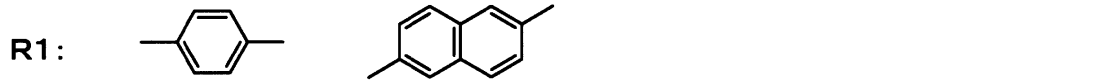
(ここで、R1、R2およびR3は、それぞれ下式で表される構造単位から選ばれる少な

50

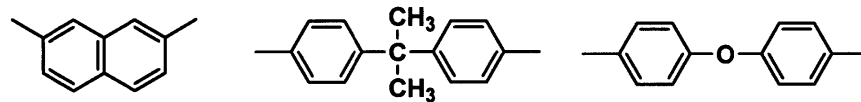
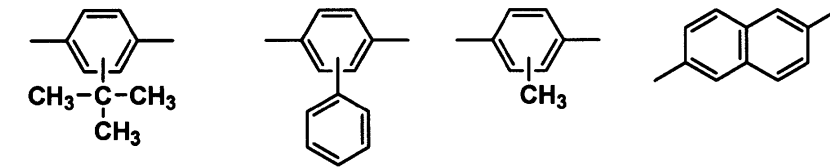
くとも1種の構造単位である。)

【0009】

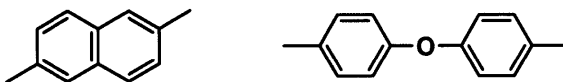
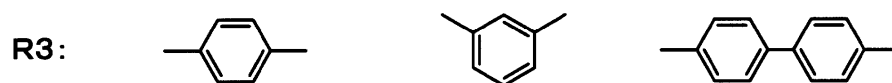
【化2】



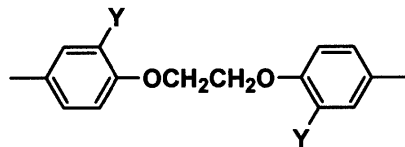
10



20



30



【0010】

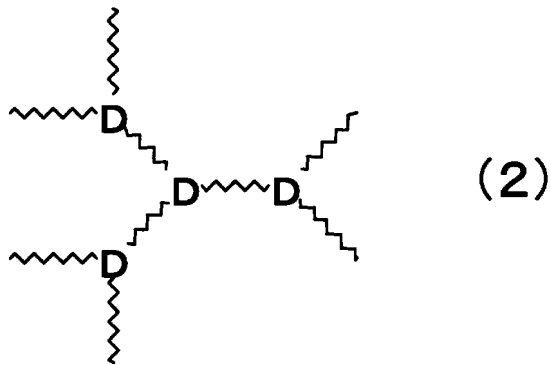
(ただし、式中Yは、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種である。式中nは2~8の整数である。)

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

40

【0011】

## 【化3】



10

## 【0012】

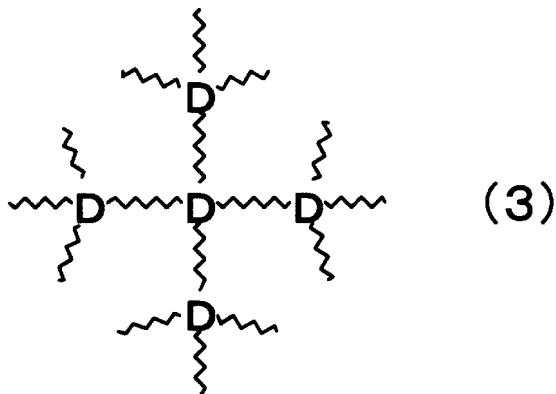
(ここで、Dは3官能化合物の有機残基であり、D - D間はエステル結合および/またはアミド結合により直接、あるいは、前記S、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合している。)

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1または2記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【0013】

20

## 【化4】



30

## 【0014】

(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。)

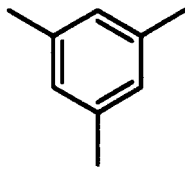
4. 前記樹状ポリエステル樹脂(c)のDで表される有機残基が芳香族化合物由来の構造単位であることを特徴とする1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

40

5. 前記樹状ポリエステル樹脂(c)のDで表される有機残基が下式(4)で表される有機残基であることを特徴とする4記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【0015】

## 【化5】



(4)

## 【0016】

6. 前記耐衝撃改良材 (b) がオレフィン系樹脂であることを特徴とする 1 ~ 5 のいずれか記載の熱可塑性樹脂組成物。 10

7. 前記耐衝撃改良材 (b) が不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたエチレン / オレフィン共重合体またはエチレン / 不飽和カルボン酸エステル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれか記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. 前記熱可塑性樹脂 (a) がポリアミド樹脂であることを特徴とする 1 ~ 7 のいずれか記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. 1 ~ 8 のいずれか 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。

10. 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 9 に記載の成形品。である。 20

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、流動性に優れ、機械特性、耐衝撃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、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) および耐衝撃性、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】

## 【0018】

本発明で用いられる熱可塑性樹脂 (a) は、熔融成形可能な樹脂であればいずれでもよく、例えば、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、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂、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、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などの非液晶性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂およびポリエーテルイミド樹脂などが挙げられ、1 種または 2 種以上併用してもよい。中でも、耐熱性、成形性、流動性および機械特性の点で、ポリアミド樹脂、非液晶性ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂およびポリカーボネート樹脂が好ましく、ポリアミド樹脂がより好ましい。また、これらは 1 種でもよく、2 種以上を併用しポリマーアロイとして用いてもよい。 30 40

## 【0019】

本発明において好ましい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る。そ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、パラミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -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 - / 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、5 - メチルノナ 50

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、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、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、脂環族、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

## 【0020】

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

## 【0021】

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、特に好ましくはナイロン6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。

## 【0022】

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

## 【0023】

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が好ましく用いられる。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

50



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。

#### 【0024】

本発明において好ましい非液晶性ポリエステル樹脂は、主鎖中にエステル結合を有し、  
10  
溶解液晶性を示さない重合体であり、(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。

#### 【0025】

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、  
20  
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。

#### 【0026】

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、  
30  
ダイマージオールなど、あるいは分子量200~100000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-ブチルヒドロキノン、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。

#### 【0027】

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、  
40  
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、  
50  
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

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、ポリブ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。

10

20

## 【 0 0 2 8 】

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 2 9 】

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。

30

## 【 0 0 3 0 】

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／ナフタレートなどの芳香族ポリエステル樹脂が特に好ましく、ポリブチレンテレフタレートが最も好ましい。

40

## 【 0 0 3 1 】

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

50

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。

【0032】

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。

【0033】

本発明で用いる非液晶性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、非液晶性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

【0034】

本発明で用いる非液晶性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、非液晶性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。

【0035】

20

本発明で用いる非液晶性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、非液晶性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。

【0036】

本発明で用いる非液晶性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

【0037】

本発明で用いる非液晶性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。

【0038】

本発明で使用する非液晶性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

【0039】

本発明で使用する非液晶性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

50

ソプロピルエステル、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、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキサイド、シクロヘキサヘキシルジスズオキサイド、ジドデシルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、トリフェニルスズハイドロオキサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、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ルスズオキサイド、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、非液晶性ポリエステル樹脂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。

#### 【0040】

本発明で用いられる耐衝撃改良材(b)は、熱可塑性樹脂(a)と溶融混練することで耐衝撃性を向上するものであれば限定されず、オレフィン系樹脂、アクリル系ゴム、シリコーン系ゴム、フッ素系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、および、これらゴム質成分からなる少なくとも1つの層とそれとは異種の重合体からなる1つ以上の層からなる、いわゆるコアシェル型と呼ばれる多層構造体などを挙げることができる。多層構造体を構成する層の数は、2層以上であればよく、3層以上または4層以上であってもよいが、内部に1層以上のゴム層(コア層)を有する多層構造体であることが好ましい。多層構造体のゴム層の種類は、特に限定されるものではなく、ゴム弾性を有する重合体成分から構成されるものであればよく、例えば、アクリル成分、シリコーン成分、スチレン成分、ニトリル成分、共役ジエン成分、ウレタン成分、エチレン成分、プロピレン成分、イソブテン成分などを重合させたものから構成されるゴムが挙げられる。多層構造体のゴム層以外の層の種類は、熱可塑性を有する重合体成分から構成されるものであれば特に限定されるものではないが、ゴム層よりもガラス転移温度が高い重合体成分であることが好ましい。熱可塑性を有する重合体としては、不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、不飽和カルボン酸単位、不飽和グリシジル基含有単位、不飽和ジカルボン酸無水物単位、脂肪族ビニル単位、芳香族ビニル単位、シアン化ビニル単位、マレイミド単位、不飽和ジカルボン酸単位およびその他のビニル単位などから選ばれる1種以上の単位を含有する重合体が挙げられる。

#### 【0041】

これらの中でもオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。オレフィン系樹脂としてはエチレン、プロピレン、ブテン、イソブレン、ペンテンなどのオレフィン単量体を重合または共重合して得られる熱可塑性樹脂である。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテンなどの単独重合体および共重合体、エチレン/ - オレフィン共重合体、エチレン/ , - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、 - オレフィン/ , - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、[ (エチレンおよび/またはプロピレン) とビニルアルコールエステルとの共重合体 ] の少なくとも一部を加水分解して得られるポリオレフィン、[ (エチレンおよび/またはプロピレン) と (不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸エステル) との共重合体 ]、[ (エチレンおよび/またはプロピレン) と (不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸エステル) との共重合体 ] のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化して得られるポリオレフィン、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック

共重合体、及び、そのブロック共重合体の水素化物などが用いられる。中でも好ましくはエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン/ $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル共重合体である。

【0042】

本発明でいうエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンの少なくとも1種以上との共重合体であり、上記の炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。これら $\alpha$ -オレフィンの中でも、炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンを用いた共重合体が機械強度の向上の点から好ましく、特に好ましくは後述するように相溶性が一層向上し、耐衝撃性に極めて優れるという観点から不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種類の化合物で変性されたエチレンと炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンを用いた共重合体である。エチレン/ $\alpha$ -オレフィン系共重合体の $\alpha$ -オレフィン含量は好ましくは1~30モル%、より好ましくは2~25モル%、さらに好ましくは3~20モル%である。更に1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、2,5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2,5-ノルボルナジエン、5-(1'-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンの少なくとも1種が共重合されていてもよい。

【0043】

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

【0044】

また本発明において、前記ポリオレフィン系樹脂は、不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種類の化合物で変性をして用いることもできる。このように変性したポリオレフィン系樹脂を用いることにより、相溶性が一層向上し、耐衝撃性に極めて優れるという特徴を有する。変性剤として使用される不飽和カルボン酸、その酸無水物またはその誘導体から選ばれる化合物の例を挙げると、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸およびこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸

メチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビシクロ - ( 2 , 2 , 1 ) - 5 - ヘプテン - 2 , 3 - ジカルボン酸、エンドビシクロ - ( 2 , 2 , 1 ) - 5 - ヘプテン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、マレイミド、N - エチルマレイミド、N - ブチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、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、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル、および 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸などである。これらの中では、不飽和ジカルボン酸およびその誘導体である酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、無水マレイン酸が好適である。

## 【 0 0 4 5 】

10

これらの官能基含有成分をポリオレフィン系樹脂に導入する方法は特に制限なく、予め主成分であるオレフィン単量体と不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を共重合せしめたり、未変性ポリオレフィン系樹脂に不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物をラジカル開始剤を用いてグラフト導入するなどの方法を用いることができる。不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物の導入量はポリオレフィン系樹脂のオレフィン単量体全体に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 4 0 モル %、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 3 5 モル % の範囲内であることが適当である。

## 【 0 0 4 6 】

20

本発明の熱可塑性樹脂組成物における耐衝撃改良材 ( b ) の添加量は、熱可塑性樹脂 ( a ) 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 1 0 0 重量部である。添加量が 1 重量部よりも少ない場合には、十分な耐衝撃性向上効果が無く、1 0 0 重量部を越える場合には増粘を生じて成形加工性が低下するため好ましくない。好ましい添加量は 5 ~ 8 0 重量部であり、特に好ましくは 1 0 ~ 7 0 重量部である。

## 【 0 0 4 7 】

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 官能以上の有機残基 ( D ) とを含み、かつ、D の含有量が樹状ポリエステルを構成する全単量体に対して 7 . 5 ~ 5 0 モル % の範囲にある樹状ポリエステル樹脂である。

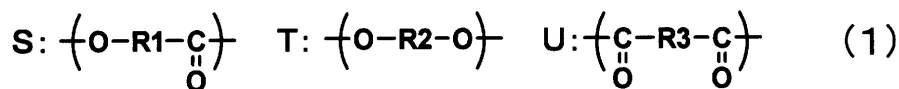
30

## 【 0 0 4 8 】

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。

## 【 0 0 4 9 】

## 【 化 6 】



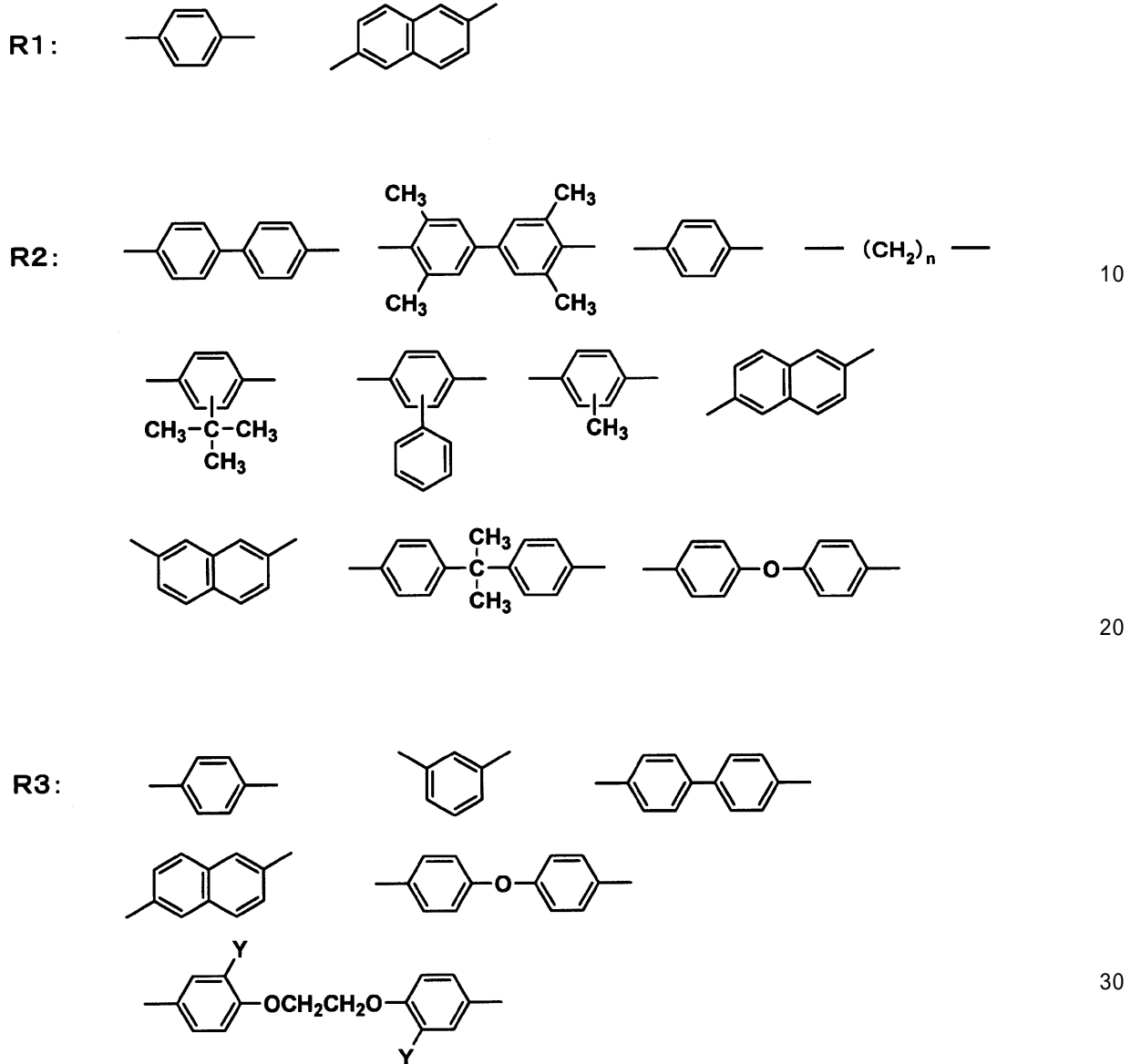
40

## 【 0 0 5 1 】

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 種以上の構造単位である。

## 【 0 0 5 2 】

## 【化7】



## 【0053】

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。

## 【0054】

本発明の樹状ポリエステルは、3官能以上の有機残基(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から選ばれた構造単位を介して結合した、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、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

10

20

30

40

50

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。

【0055】

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

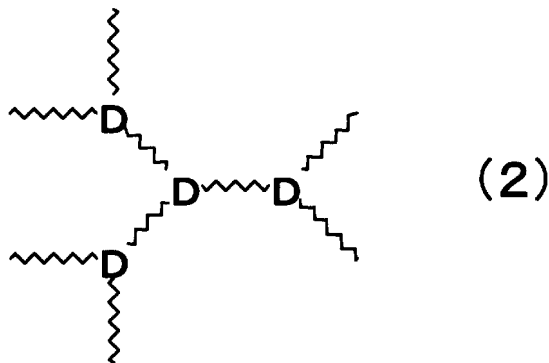
10

【0056】

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。

【0057】

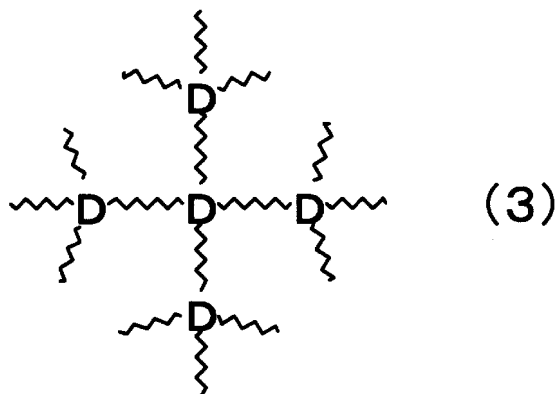
【化8】



20

【0058】

【化9】



30

【0059】

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、剪断下において光学的異方性を示す状態である。

【0060】

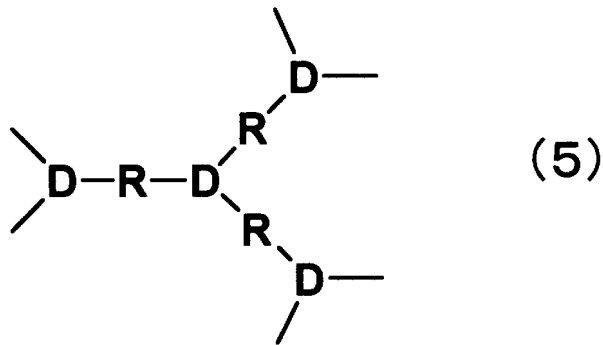
熔融液晶性を示すために、3分岐の場合の基本骨格は、下式(5)で示されるように、有機残基(D)が、S、TおよびUから選ばれる構造単位により構成される枝構造部分Rを介して結合していることが好ましい。

50



【 0 0 6 1 】

【 化 1 0 】



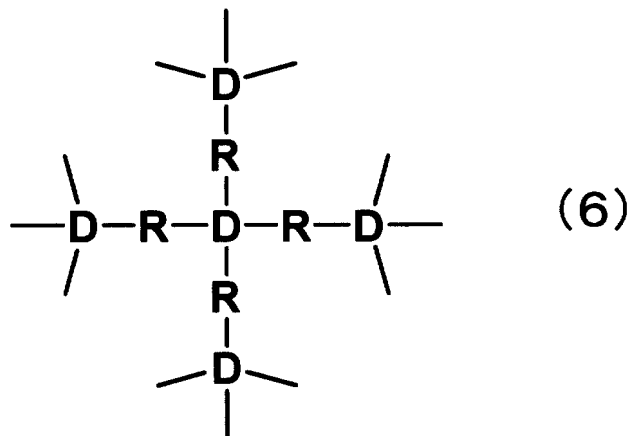
10

【 0 0 6 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 0 6 3 】

【 化 1 1 】



20

30

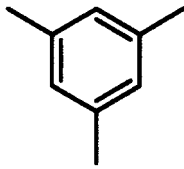
【 0 0 6 4 】

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、グリセロール、メチロールプロパン、トリカルバリル酸、ジアミノプロパノール、ジアミノプロピオン酸など脂肪族化合物由来のもの、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ができる。これらの中で芳香族化合物由来のものであることが好ましく、下記式(4)で表されるものであることが更に好ましい。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。

40

【 0 0 6 5 】

## 【化12】



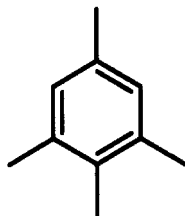
(4)

## 【0066】

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、エリスリトール、ペンタエリスリトール、スレイトール、キシリトール、グルシトール、マンニトール、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラオール、1,2,3,4,5-シクロヘキサンペンタンオール、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサオール、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1,2,3,4,5-シクロヘキサンペンタカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸、クエン酸、酒石酸などの脂肪族化合物の残基や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'-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。

## 【0067】

## 【化13】



(7)

## 【0068】

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。

## 【0069】

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

10

20

30

40

50

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剪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。

10

## 【0070】

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

## 【0071】

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0.7～1.5の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.9～1.1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造部分の末端を意味する。

20

## 【0072】

さらに、R1、R2、R3は前記構造単位である。

## 【0073】

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。

30

## 【0074】

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、ヒドロキノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、t-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、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、ヒドロキノン、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ヒ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。

40

## 【0075】

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

50

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。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。

【0076】

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2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、あるいは芳香族のアミン化合物などを共重合することが好ましく、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。

【0077】

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。

【0078】

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。

【0079】

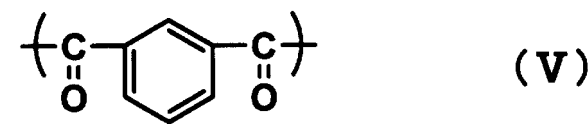
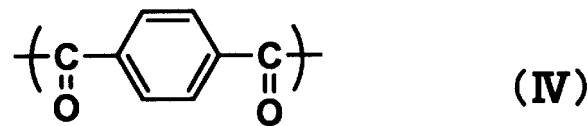
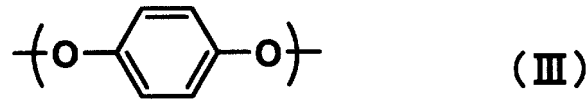
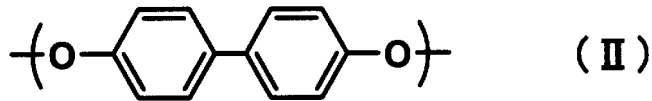
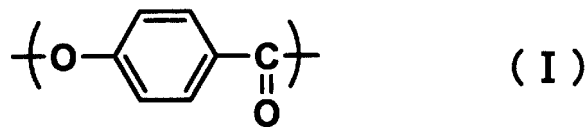
10

20

30

40

【化14】

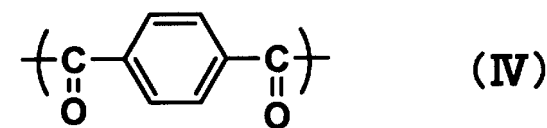
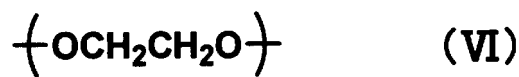
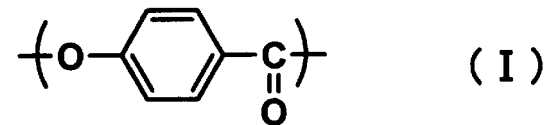


10

20

【0080】

【化15】



30

40

【0081】

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。

【0082】

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

50

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。

【0083】

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。

【0084】

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。

10

【0085】

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。

20

【0086】

また、本発明の樹状ポリエステル樹脂の末端は、カルボキシル基、水酸基、およびアミノ基またはそ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などが挙げられ、単官能エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オルト酢酸エステル系化合物、イソシアナート系化合物、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。

【0087】

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ことや、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ことなどが可能である。

30

【0088】

具体的には、ヒドロキシル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と反応することで可能である。

【0089】

また、カルボン酸末端を封鎖する場合には、アセトキシベンゼン、1-アセトキシ-4-t-ブチルベンゼン、1-アセトキシ-3-t-ブチルベンゼン、1-アセトキシ-4-クロロベンゼン、1-アセトキシ-3-クロロベンゼン、1-アセトキシ-4-シアノベンゼンなどと反応することで可能である。

40

【0090】

理論的に生成する末端基の内、封鎖したい末端相当量の上記末端封鎖に用いる有機化合物を添加することで、末端封鎖が可能であるが、好ましくは、理論的に必要な末端基量に対して、1.005倍以上を用いることであり、より好ましくは1.008倍以上、最大値は1.01倍である。

【0091】

添加量が少ないと、末端封鎖が充分ではなく、添加量が多すぎると過剰な添加剤が、系中に残存して、反応速度を低下したり、ガスとして発生したりするため好ましくない。

【0092】

50

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。

【0093】

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R1、R2、R3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。

10

【0094】

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。

【0095】

(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。

20

【0096】

(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。

【0097】

(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、ヒ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。

30

【0098】

(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、ヒ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。

【0099】

(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、ヒ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。

40

【0100】

(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、ヒ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。

【0101】

(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、ヒ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。

50

## 【0102】

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。

## 【0103】

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。

## 【0104】

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ヒドロキノンや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基に残す場合には、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。

10

## 【0105】

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。

20

## 【0106】

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。

## 【0107】

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、ヒドロキノン、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。

30

## 【0108】

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。

## 【0109】

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0.1mmHg(13.3Pa)~200mmHg(26600Pa)であり、好ましくは10mmHg(1330Pa)~100mmHg(13300Pa)である。なお、アセチル化と重縮合は同一の反応容器で連続して行っても良いが、アセチル化と重縮合を異なる反応容器で行っても良い。

40

## 【0110】

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0.01~1.0kg/cm<sup>2</sup>(0.001~0.1MPa)に加圧し、反応容器下

50



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。

【0111】

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。

【0112】

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。

【0113】

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。

【0114】

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。

【0115】

本発明の樹状ポリエステル樹脂は、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、更に好ましくは1,000 ~ 10,000であり、最も好ましくは1,000 ~ 5,000の範囲である。

【0116】

なお、この数平均分子量は樹状ポリエステル樹脂が可溶性溶媒を使用して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。

【0117】

また、本発明における樹状ポリエステル樹脂の熔融粘度は0.01 ~ 30 Pa・s が好ましく、0.5 ~ 20 Pa・s がより好ましく、さらには1 ~ 10 Pa・s が特に好ましい。

【0118】

なお、この熔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 / 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。

【0119】

こうして得られた本発明の樹状ポリエステル樹脂は、熔融液晶性を示し、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。

【0120】

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)の添加量は熱可塑性樹脂(a)100重量部に対して、0.01 ~ 30重量部である。好ましくは0.1 ~ 20重量部であり、特に好ましくは0.5 ~ 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。

【0121】

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、ワラストナイトウイスカ、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

10

20

30

40

50

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、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト、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

10

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

20

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-アミノカブロン酸、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

30

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

40

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、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

50

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。

【0122】

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。

【0123】

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。

【0124】

中でも、N、N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどが好ましく用いられる。

【0125】

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。

【0126】

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、シリコン系難燃剤など)、難燃助剤、および帯電防止剤などの通常の添加剤、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。

【0127】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法としては、溶融混練によることが好ましく、溶

10

20

30

40

50

融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、バンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、熱可塑性樹脂の熔融温度以上で熔融混練して樹脂組成物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(マスターペレット)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(マスターペレット法)、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

## 【0128】

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、未延伸糸、延伸糸、超延伸糸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

## 【0129】

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、エアクリナーハウジング、タイミングベルトカバー、ブレーキブースター部品、各種ケース、各種チューブ、各種タンク、各種ホース、各種クリップ、各種バルブ、各種パイプなどの自動車用アンダーフード部品、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、各種モーターハウジングなどの自動車用内装部品、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアミラーステア、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプリフレクター、ランプベゼル、ドアハンドルなどの自動車用外装部品、ワイヤーハーネスコネクター、S M Jコネクター、P C Bコネクター、ドアグロメットコネクターなど各種自動車用コネクター、リレーケース、コイルボビン、光ピックアップシャーシ、モーターケース、ノートパソコンハウジングおよび内部部品、C R Tディスプレイハウジングおよび内部部品、プリンターハウジングおよび内部部品、携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイルなどの携帯端末ハウジングおよび内部部品、記録媒体(C D、D V D、P D、F D Dなど)ドライブのハウジングおよび内部部品、コピー機のハウジングおよび内部

30

40

50

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、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キャリアッジ、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、ブラ束、天井釣り具、階段、ドア、床などの建築部材、釣り糸、漁網、海藻養殖網、釣り餌袋などの水産関連部材、植生ネット、植生マット、防草袋、防草ネット、養生シート、法面保護シート、飛灰押さえシート、ドレーンシート、保水シート、汚泥・ヘド口脱水袋、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、貼符材基布、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、プリスター、ナイフ、フォーク、スプーン、チューブ、プラスチック缶、パウチ、コンテナ、タンク、カゴなどの容器・食器類、ホットフィル容器類、電子レンジ調理用容器類化粧品容器、ラップ、発泡緩衝剤、紙ラミ、シャンプーボトル、飲料用ボトル、カップ、キャンディ包装、シュリンクラベル、蓋材料、窓付き封筒、果物かご、手切れテープ、イージーピール包装、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、自動車用コネクタとして特に有用である。

#### 【0130】

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

10

20

30

40

50

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】

【0131】

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。

【0132】

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48.0g(0.35モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル30.9g(0.17モル)、テレフタル酸5.41g(0.033モル)、固有粘度が約0.6dl/gのPET10.4g(0.054モル)、トリメシン酸42.0g(0.20モル)、および無水酢酸76.3g(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。

10

【0133】

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。

20

【0134】

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。

【0135】

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。

30

【0136】

液晶開始温度は、剪断応力加熱装置(CSS-450)により剪断速度1,00(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。

【0137】

また、分子量は樹状ポリエステル樹脂が可溶性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。

【0138】

参考例2

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48.0g(0.35モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル30.9g(0.17モル)、テレフタル酸5.41g(0.033モル)、固有粘度が約0.6dl/gのPET10.4g(0.054モル)、トリメシン酸42.0g(0.20モル)、および無水酢酸76.3g(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14.7g(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。

40

【0139】

50

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。

【0140】

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。

【0141】

参考例3

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。

【0142】

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2.661.33、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0.67、テレフタレート単位の含量rが0.67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。

【0143】

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。

【0144】

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。

【0145】

参考例4

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)、ヒドロキノン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。

【0146】

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

10

20

30

40

50

構造が、p - オキシベンゾエート単位の含量 p が 2 . 1 4、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 . 9 2、テレフタレート単位、イソフタレート単位の含量 r が 0 . 9 2 であり、 $p + q + r = 4$  であり、分岐点含有率は 2 0 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 7 5 : 2 5 であった。

【 0 1 4 7 】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点  $T_m$  は 1 8 6 、液晶開始温度は 1 5 9 で、数平均分子量 2 1 0 0 であった。

【 0 1 4 8 】

参考例 5

攪拌翼、留出管を備えた 5 0 0 m L の反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 5 8 . 0 1 g ( 0 . 4 2 モル)、4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル 4 2 . 0 8 g ( 0 . 2 2 6 モル)、ヒドロキノン 5 . 9 5 g ( 0 . 0 5 4 モル)、テレフタル酸 1 9 . 4 4 g ( 0 . 1 1 7 モル)、イソフタル酸 ( 0 . 0 6 3 モル) および無水酢酸 8 3 . 6 1 g ( フェノール性水酸基合計の 1 . 0 5 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 1 4 5 で 2 時間反応させた後、トリメシン酸 3 1 . 5 2 g ( 0 . 1 5 モル) を加えて 2 6 0 まで昇温し、3 時間攪拌し、酢酸の理論留出量の 9 1 % 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。

【 0 1 4 9 】

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の含量 p が 2 . 1 4、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 1 . 4 0、テレフタレート単位、イソフタレート単位の含量 r が 0 . 4 6 であり、 $p + q + r = 4$  であり、分岐点含有率は 2 0 モル%であった。トリメシン酸官能基を除いた末端の構造はカルボン酸とアセチル基の比率が 5 0 : 5 0 であった。

【 0 1 5 0 】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点  $T_m$  は 1 9 2 、液晶開始温度は 1 6 7 で、数平均分子量 3 6 0 0 であった。

【 0 1 5 1 】

参考例 6

攪拌翼、留出管を備えた 5 0 0 m L の反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 5 8 . 0 1 g ( 0 . 4 2 モル)、4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル 4 2 . 0 8 g ( 0 . 2 2 6 モル)、ヒドロキノン 5 . 9 5 g ( 0 . 0 5 4 モル)、テレフタル酸 1 9 . 4 4 g ( 0 . 1 1 7 モル)、イソフタル酸 ( 0 . 0 6 3 モル) および無水酢酸 7 5 . 6 5 g ( フェノール性水酸基合計の 0 . 9 5 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 1 4 5 で 2 時間反応させた後、トリメシン酸 3 1 . 5 2 g ( 0 . 1 5 モル) を加えて 2 6 0 まで昇温し、3 時間攪拌し、酢酸の理論留出量の 9 1 % 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。

【 0 1 5 2 】

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 2 . 1 4、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 . 9 2、テレフタレート単位、イソフタレート単位の含量 r が 0 . 9 2 であり、 $p + q + r = 4$  であり、分岐点含有率は 2 0 モル%であった。末端の構造はカルボン酸と水酸基の比率が 4 0 : 6 0 であった。

【 0 1 5 3 】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点  $T_m$  は 1 8 8 、液晶開始温度は 1 5 7 で、数平均分子量 2 9 0 0 であった。

【 0 1 5 4 】

参考例 7

攪拌翼、留出管を備えた 5 0 0 m L の反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 6 0 . 5 0 g

10

20

30

40

50



(0.44モル)、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸30.49g(0.162モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル18.62g(0.10モル)および無水酢酸61.25g(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(0.176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-7)を得た。

【0155】

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

【0156】

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。

【0157】

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)、ヒドロキノン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、更に26600Paに減圧して酢酸の理論留出量の93%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-8)を得た。

20

【0158】

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と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

【0159】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点 $T_m$ は225、液晶開始温度は197で、数平均分子量4400であった。

【0160】

参考例9

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)、ヒドロキノン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、更に13300Paに減圧して酢酸の理論留出量の96%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-9)を得た。

40

【0161】

この樹状ポリエステル樹脂(C-9)は、核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R部分の

50

構造が、p - オキシベンゾエート単位の含量 p が 2 . 1 4、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 . 9 2、テレフタレート単位の含量 r が 0 . 9 2 であり、 $p + q + r = 4$  であり、分岐点含有率は 2 0 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 7 5 : 2 5 であった。

【 0 1 6 2 】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点  $T_m$  は 2 5 6 、液晶開始温度は 2 2 8 で、数平均分子量 9 5 0 0 であった。

【 0 1 6 3 】

参考例 1 0

攪拌翼、留出管を備えた 5 0 0 m L の反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 5 8 . 0 1 g ( 0 . 4 2 モル)、4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル 2 3 . 4 6 g ( 0 . 1 2 6 モル)、ハイドロキノン 5 . 9 5 g ( 0 . 0 5 4 モル)、テレフタル酸 1 9 . 4 4 g ( 0 . 1 1 7 モル)、イソフタル酸 ( 0 . 0 6 3 モル) および無水酢酸 7 9 . 6 3 g ( フェノール性水酸基合計の 1 . 0 0 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 1 4 5 で 2 時間反応させた後、トリメシン酸 1 5 . 1 3 g ( 0 . 0 7 2 モル) を加えて 2 6 0 まで昇温し、3 時間攪拌し、酢酸の理論留出量の 9 1 % 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 0 ) を得た。

【 0 1 6 4 】

この樹状ポリエステル樹脂 ( C - 1 0 ) 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 . 8 4、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 . 0 9、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 . 0 9 であり、 $p + q + r = 9$  であり、分岐点含有率は 1 0 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 7 5 : 2 5 であった。

【 0 1 6 5 】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点  $T_m$  は 2 0 8 、液晶開始温度は 1 8 9 で、数平均分子量 4 5 0 0 であった。

【 0 1 6 6 】

参考例 1 1

攪拌翼、留出管を備えた 5 0 0 m L の反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 5 8 . 0 1 g ( 0 . 4 2 モル)、4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル 2 3 . 4 6 g ( 0 . 1 2 6 モル)、ハイドロキノン 5 . 9 5 g ( 0 . 0 5 4 モル)、テレフタル酸 1 9 . 4 4 g ( 0 . 1 1 7 モル)、イソフタル酸 ( 0 . 0 6 3 モル) および無水酢酸 7 9 . 6 3 g ( フェノール性水酸基合計の 1 . 0 0 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 1 4 5 で 2 時間反応させた後、レゾルシル酸 2 3 . 1 2 g ( 0 . 1 5 モル) を加えて 2 6 0 まで昇温し、3 時間攪拌し、酢酸の理論留出量の 9 1 % 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 1 ) を得た。

【 0 1 6 7 】

この樹状ポリエステル樹脂 ( C - 1 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 . 1 4、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 . 9 2、テレフタレート単位の含量 r が 0 . 9 2 であり、 $p + q + r = 4$  であり、分岐点含有率は 2 0 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 4 2 : 5 8 であった。

【 0 1 6 8 】

得られた樹状ポリエステル樹脂の融点  $T_m$  は 1 7 6 、液晶開始温度は 1 5 2 で、数平均分子量 2 0 0 0 であった。

【 0 1 6 9 】

参考例 1 2

攪拌翼、留出管を備えた 5 0 0 m L の反応容器に p - ヒドロキシ安息香酸 6 6 . 3 g ( 0 . 4 8 モル)、4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル 8 . 3 8 g ( 0 . 0 4 5 モル)、テ

10

20

30

40

50

テレフタル酸 7.48 g (0.045 モル)、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 14.41 g (0.075 モル) および無水酢酸 62.48 g (フェノール性水酸基合計の 1.00 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 145 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。

【0170】

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。

【0171】

参考例 13

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 (0.48 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 8.38 g (0.045 モル)、テレフタル酸 7.48 g (0.045 モル)、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 14.41 g (0.075 モル) および無水酢酸 62.48 g (フェノール性水酸基合計の 1.00 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら 145 で 2 時間反応させた後、トリメシン酸 6.62 g (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。

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。

【0172】

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。

【0173】

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。

【0174】

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 66.30 g (0.48 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 8.38 g (0.045 モル)、テレフタル酸 7.48 g (0.045 モル)、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 14.40 g (0.075 モル)、レゾルシル酸 42.72 g (0.28 モル) および無水酢酸 78.26 g (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 25.6 g (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-12) を得た。

【0175】

この樹状ポリエステル樹脂 (C-12) 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

10

20

30

40

50

カルボン酸とアセチル基の比率が50：50であった。

【0176】

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。

【0177】

(1)流動性

住友重機社製SG75H-MIVを用いて、シリンダー温度250に設定し、射出圧力を30MPaに設定し、金型温度を80で、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

【0178】

(2)溶融粘度

キャピログラフ(東洋精機製)により、測定温度250、L10mm×D1mmのキャピラリーを用いて測定しせん断速度100/sの値である。

【0179】

(3)引張強度、引張破断伸度

ASTM D-638に従って試験機テンシロンUTA2.5T(ボールドウィン製)により、ASTM1号ダンベル試験片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

【0180】

(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。

【0181】

(5)低温耐衝撃性

温度雰囲気を-10とした以外は、上記耐衝撃性と同様の方法によりアイゾット衝撃強度を測定した。

【0182】

(実施例1~16、比較例1~9)

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、シリンダー設定温度250、スクリー回転数200rpmに設定して溶融混練を行い、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時間減圧乾燥したペレットを用い、射出成形(住友重機社製SG75H-MIV、シリンダー温度250、金型温度80)により試験片を調製した。各サンプルの流動性、機械特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はナイロン6樹脂単体であり、比較例2~4に示したように耐衝撃改良材を配合することにより引張特性、耐衝撃性は大幅に向上するが流動性が大幅に低下することがわかる。それと比較して実施例1~16は耐衝撃改良材配合により得られる優れた引張特性、耐衝撃性を保持したまま流動性が大幅に向上している。比較例5は本発明記載の範囲を超える樹状ポリエステル樹脂を配合した場合であるが耐衝撃性の低下が見られている。比較例6は直鎖状の液晶樹脂であり、比較例7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8、9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、本実施例は優れた引張特性、耐衝撃性と流動性をバランスよく有している。

30

40

【0183】

【表 1】

表 1

		実施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
熱可塑性樹脂	A-1	重量部	100	100	100	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-2	重量部	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
耐衝撃改良材	B-1	重量部	30	30	30	—	20	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	B-2	重量部	—	—	—	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
樹状ポリエステル樹脂	C-1	重量部	0.3	3	5	5	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-2	重量部	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-3	重量部	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-4	重量部	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
	C-5	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—
	C-6	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
	C-7	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
	C-8	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
	C-9	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—
	C-10	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	C-11	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
流動長		mm	75	110	125	105	90	135	120	110	108	95	90	95	92	80	85
熔融粘度		Pa・s	430	370	380	380	390	325	370	370	365	400	410	405	400	430	425
引張強度		MPa	45	47	48	50	60	48	47	46	44	45	44	43	44	44	45
引張破断伸度		%	180	192	185	210	190	180	172	175	170	180	170	175	185	175	170
耐衝撃性		J/m	950	940	960	1100	750	970	958	900	910	990	960	930	960	975	940
低温耐衝撃性		J/m	720	750	730	275	300	725	700	730	710	710	740	750	725	750	720

【表 2】

表2

		比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
熱可塑性樹脂	A-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-2	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
耐衝撃改良材	B-1	重量部	—	30	45	—	—	30	30	30	30	30
	B-2	重量部	—	—	—	45	—	—	—	—	—	—
樹状ポリエステル樹脂	C-1	重量部	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—
	E-1	重量部	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
	E-2	重量部	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—
	E-3	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	E-4	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
流動長		mm	130	50	35	40	40	210	48	52	85	80
熔融粘度		Pa・s	250	650	850	780	180	680	650	450	435	435
引張強度		MPa	78	45	36	49	41	47	42	42	42	42
引張破断伸度		%	155	175	185	168	65	170	182	70	45	45
耐衝撃性		J/m	45	930	1250	1150	650	910	890	620	550	550
低温耐衝撃性		J/m	30	715	770	280	320	720	695	400	350	350

(実施例17~21、比較例10~14)

下に示す各成分を表3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、シリンダー設定温度250、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110で12時間乾燥したペレットを用い、射出成形(住友重機社製SG75H-MIV、シリンダー温度250、金型温度80)により試験片を調製した。各サンプルの流動性、機械特性を評価した結果は表3に示すとおりである。PBT樹脂単体である比較例10、耐衝撃改良材を配合した比較例11、12、および本発明とは異なる構造を有する樹状樹脂を配合した比較例13、14と比較して実施例17~21は優れた引張特性、耐衝撃性と流動性をバランスよく有している。

【0186】

【表 3】

		実施例										比較例			
		17	18	19	20	21	10	11	12	13	14				
		重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部				
熱可塑性樹脂	A-3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
耐衝撃改良材	B-1	30	30	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	
	B-2	—	—	30	30	45	—	—	—	—	—	30	30	30	
	C-1	5	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
樹状ポリエステル樹脂	C-2	—	5	—	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	
	E-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	
添加剤	E-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	
	流動長	115	135	105	120	85	135	80	60	85	85	85	95	95	
引張強度		52	52	45	45	41	55	50	45	42	42	39	39	39	
引張破断伸度		45	40	100	100	120	20	45	100	35	35	30	30	30	
耐衝撃性		145	140	350	350	400	40	150	350	120	120	150	150	150	
低温耐衝撃性		95	90	150	150	180	20	95	150	70	70	95	95	95	

表3



(実施例 22 ~ 27)

下に示す各成分を表 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、シリンダー設定温度 250、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 22 ~ 24 は 80 で 12 時間減圧乾燥、実施例 25 ~ 27 は 110 で 12 時間乾燥したペレットを用い、射出成形 (住友重機社製 SG 75 H - M I V、シリンダー温度 250、金型温度 80) により試験片を調製した。各サンプルの流動性、機械特性を評価した結果は表 4 に示すとおりであ比較例と比較して、本実施例は優れた引張特性、耐衝撃性と流動性をバランスよく有している。

【 0 1 8 8 】

【表 4】

表 4

		実施例											比較例				
		22	23	24	25	26	27	1	2	10	12						
		重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部						
熱可塑性樹脂	A-1	100	100	100	—	—	—	100	100	—	—	100	100	—	—		
	A-3	—	—	—	100	100	100	—	—	100	100	—	—	100	100		
耐衝撃改良材	B-1	30	30	30	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—		
	B-2	—	—	—	30	30	30	—	—	—	—	—	—	—	30		
樹状ポリエステル樹脂	C-12	3	5	10	3	5	10	—	—	—	—	—	—	—	—		
流動長		118	131	155	104	125	138	130	50	135	60						
引張強度		46	45	49	46	45	47	78	45	55	45						
引張破断伸度		185	180	178	105	95	85	155	175	20	100						
耐衝撃性		955	940	900	330	360	320	45	930	40	350						
低温耐衝撃性		710	735	695	170	165	120	30	715	20	150						

本実施例および比較例に用いた熱可塑性樹脂（a）は以下の通りである。

A - 1：融点 225、98%硫酸 1g/dl での相対粘度 2.80 のナイロン 6 樹脂（東レ製 CM1010）

A - 2：融点 225、98%硫酸 1g/dl での相対粘度 3.40 のナイロン 6 樹脂（東レ製 CM1021）

A - 3：融点 225、固有粘度 0.85 のポリブチレンテレフタレート樹脂（東レ製 1100S）

同様に、耐衝撃改良材（b）は以下の通りである。

B - 1：酸変性エチレン/1-ブテン共重合体（三井化学製“タフマー”MH7020）

B - 2：エチレン/アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体（住友化学製“ボンドファースト”7L）。

【0190】

同様に、樹状ポリエステル樹脂（c）は以下の通りである。

C - 1：参考例 1

C - 2：参考例 2

C - 3：参考例 3

C - 4：参考例 4

C - 5：参考例 5

C - 6：参考例 6

C - 7：参考例 7

C - 8：参考例 8

C - 9：参考例 9

C - 10：参考例 10

C - 11：参考例 11

C - 12：参考例 15

【0191】

以下の添加剤を比較例に用いた。

E - 1：参考例 12

E - 2：参考例 13

E - 3：参考例 14

E - 4：Perstorp 社製の分子量 3500 のハイパーブランチポリマー（BOLT ORN H30）

10

20

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04 - 227657 (JP, A)  
特開平04 - 001223 (JP, A)  
特開平09 - 031177 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08G 63/00 - 64/42  
C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14