



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101415748 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200780011972. 9

(22) 申请日 2007. 03. 30

(30) 优先权数据

093714/2006 2006. 03. 30 JP

176188/2006 2006. 06. 27 JP

176127/2006 2006. 06. 27 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 09. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/057066 2007. 03. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02007/116818 JA 2007. 10. 18

(73) 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 立川浩司 横江牧人 滨口美都繁

斋藤真希子 松冈英夫 山中亨

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 陈海红

(51) Int. Cl.

C08G 63/60 (2006. 01)

C08G 63/06 (2006. 01)

C08G 63/127 (2006. 01)

C08L 67/00 (2006. 01)

C08L 67/02 (2006. 01)

C08L 67/04 (2006. 01)

C08L 77/00 (2006. 01)

C08L 101/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 3054574 A, 1991. 03. 08, 说明书第 3 页左
栏第 8 行—右栏第 1 行, 表 1.

CN 1541237 A, 2004. 10. 27, 实施例 1—5, 对
比例 2.

EP 0793146 A1, 1997. 09. 01, 实施例 1.

审查员 胡华中

权利要求书 3 页 说明书 72 页

(54) 发明名称

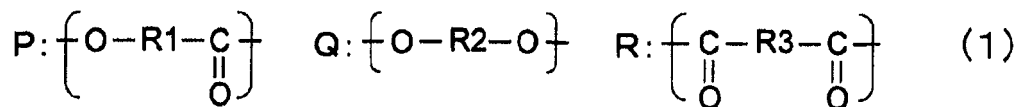
树枝状聚酯、其制造方法和热塑性树脂组合物

(57) 摘要

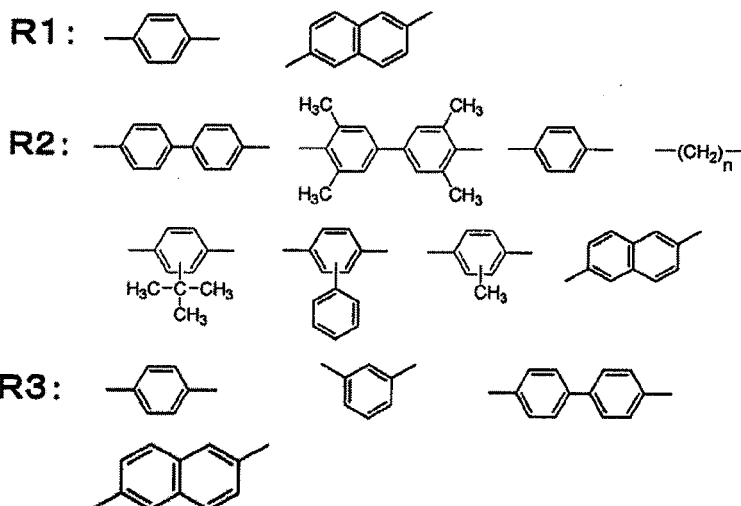
本发明是一种树枝状聚酯, 其含有选自芳香族氧基羰基单元 (P)、芳香族和 / 或脂肪族二氧基单元 (Q) 和芳香族二羧基单元 (R) 中的至少 1 种的结构单元和 3 官能以上的有机残基 (B), 并且 B 的含有量相对于构成树枝状聚酯的全部单体, 在 7. 5 ~ 50 摩尔% 的范围内。通过配合在热塑性树脂中, 可以提供能够显著提高薄壁流动性、刚性、气体阻挡性等的树枝状聚酯, 以及配合了该树枝状聚酯的热塑性树脂组合物。

1. 一种树枝状聚酯, 含有选自芳香族氧基羰基单元 P、芳香族和 / 或脂肪族二氧基单元 Q 和芳香族二羰基单元 R 中的至少 1 种的结构单元和 3 官能以上的有机残基 B,

上述芳香族氧基羰基单元 P、上述芳香族和 / 或脂肪族二氧基单元 Q 和上述芳香族二羰基单元 R 分别是选自下式 (1) 所示的结构单元中的至少 1 种的结构单元,

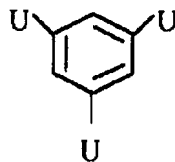


这里, R1、R2 和 R3 分别是选自下式所示的结构单元中的至少 1 种的结构单元,

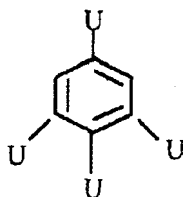


式中 n 为 2,

上述有机残基 B 是式 (5) 或式 (6) 所示的化合物的有机残基,



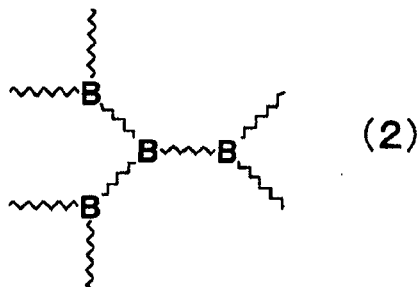
-U = -COOH 或者 -OH 或者 -NH₂ (5)



-U = -COOH 或者 -OH 或者 -NH₂ (6)

并且 B 的含有量相对于构成树枝状聚酯的全部单体, 在 7.5 ~ 30 摩尔% 的范围内。

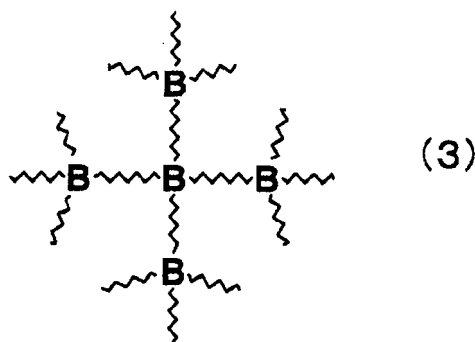
2. 根据权利要求 1 所述的树枝状聚酯, 含有式 (2) 所示的基本骨架,



这里, B 是 3 官能化合物的有机残基, B-B 之间通过酯键和 / 或酰胺键直接键合, 或通过

选自上述 P、Q 和 R 中的结构单元而键合。

3. 根据权利要求 1 所述的树枝状聚酯, 含有式 (3) 所示的基本骨架,



这里, B 是 4 官能化合物的有机残基, B-B 之间通过酯键和 / 或酰胺键直接键合, 或者通过选自上述 P、Q 和 R 中的结构单元而键合。

4. 根据权利要求 1 所述的树枝状聚酯, 显示熔融液晶性。

5. 根据权利要求 1 所述的树枝状聚酯, 树枝状聚酯的数均分子量为 1000 ~ 5000。

6. 根据权利要求 1 所述的树枝状聚酯, 树枝状聚酯的末端官能基被单官能性的有机化合物封端。

7. 一种热塑性树脂组合物, 在热塑性树脂中配合有权利要求 1 ~ 6 的任一项所述的树枝状聚酯。

8. 根据权利要求 7 所述的热塑性树脂组合物, 相对于热塑性树脂 100 重量份, 含有树枝状聚酯 0.3 ~ 70 重量份。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的热塑性树脂组合物, 该热塑性树脂是选自聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯和聚芳硫醚中的至少 1 种的热塑性树脂。

10. 根据权利要求 9 所述的热塑性树脂组合物, 该热塑性树脂是选自聚酰胺和聚酯中的至少 1 种的热塑性树脂。

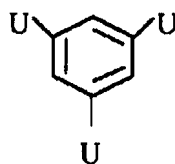
11. 根据权利要求 7 或 8 所述的热塑性树脂组合物, 相对于热塑性树脂 100 重量份, 进而含有耐冲击改良材料 1 ~ 100 重量份。

12. 根据权利要求 7 或 8 所述的热塑性树脂组合物, 相对于热塑性树脂 100 重量份, 进而含有无机填充材料 0.01 ~ 200 重量份。

13. 根据权利要求 7 或 8 所述的热塑性树脂组合物, 相对于热塑性树脂 100 重量份, 进而含有阻燃剂 1 ~ 150 重量份。

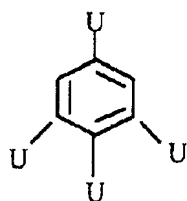
14. 一种成型品, 由权利要求 7 ~ 13 的任一项所述的热塑性树脂组合物形成。

15. 一种树枝状聚酯的制造方法, 是使含有选自下式 R1 所示的结构单元中的至少 1 种结构单元的单体、含有自下式 R2 所示的结构单元中的至少 1 种的结构单元的单体、含有选自下式 R3 所示的结构单元中的至少 1 种的结构单元的单体、与 3 官能以上的多官能单体反应的树枝状聚酯的制造方法, 该多官能单体是 (5) 或式 (6) 所示的多官能化合物,



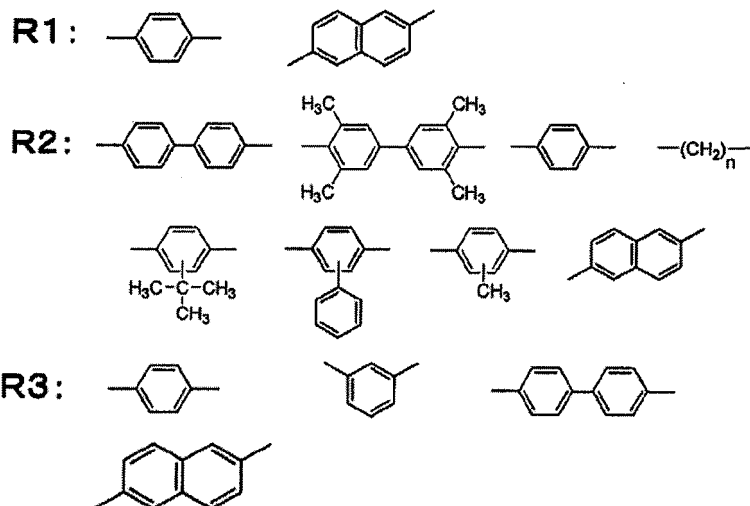
-U = -COOH 或者 -OH 或者 -NH₂

(5)



-U = -COOH 或者 -OH 或者 -NH₂ (6)

该多官能化合物的添加量相对于构成树枝状聚酯的全部单体的添加量, 为 7.5 摩尔%~30 摩尔%,



式中 n 为 2。

16. 根据权利要求 15 所述的树枝状聚酯的制造方法, 进而添加单官能性的有机化合物。

树枝状聚酯、其制造方法和热塑性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树枝状聚酯,其具有被立体控制了多个官能基,通过配合在热塑性树脂中,可以赋予改良热塑性树脂的薄壁流动性,并且由于阻气性、刚性提高而能够实现薄壁轻量化等的效果。

背景技术

[0002] 近年,对塑料的高性能化的要求越来越高,具有各种新性能的聚合物被大量开发,用于市场。其中,以分子链的平行配列为特征的光学各向异性的液晶性聚酯等的液晶性树脂具有优异的成型性和机械性质的这一点被人们所关注,在以电、电子部件用途为中心的注射成型品用途中的需要扩大。

[0003] 但是,液晶性树脂在单独使用的情况下,在与其它热塑性树脂配合使用的情况下,其非常大的各向异性都给成型品的使用、设计带来约束,有时使用受限制。

[0004] 因此,着眼于各向异性的降低,研究通过共聚、混炼在液晶性聚酯中配合三官能、四官能的化合物,导入分枝(参照专利文献 1、2)。

[0005] 在专利文献 1 中记载了,通过导入少量的支化结构(branched structure),来改良液晶性树脂的横方向的机械强度,在专利文献 2 中记载了,通过导入少量的支化结构,来改善液晶性树脂的流动各向异性。但是,如果在液晶性树脂中导入交联点,则液晶性树脂的规则结构被破坏,因此不能说充分平衡地获得效果。

[0006] 另外,着眼于熔接强度、成型加工性的平衡,研究导入同样的支化结构(参照专利文献 3、4)。

[0007] 在专利文献 3 中,在液晶性树脂中共聚三官能或四官能的结构单元,研究高聚合化。机械物性、熔接强度确实提高,但是对于同等分子量的没有交联的物质,熔融粘度增加,对流动性没有改良。

[0008] 在专利文献 4 中,在液晶性树脂中配合四分枝(tetra-branched)结构的聚酯低聚物,脱模性得到改良,机械物性等的平衡也良好。但是,该支化结构的聚酯低聚物与液晶性树脂不积极地反应,而如果提高添加量,则性能降低。

[0009] 另外,研究了具有树枝状结构的聚酰胺,另外,研究了在热塑性树脂中配合上述聚酰胺所带来的流动性的改良(参照专利文献 5、6)。

[0010] 在专利文献 5、6 中,研究了以杂原子为支化点的树枝状高分子,但是在具有杂原子支化点的情况下,热稳定性不充分,不能获得充分的性能。

[0011] 另外,在专利文献 7 中公开了,仅利用支化结构的聚合进行的多支化聚合物的合成。

[0012] 专利文献 1:特开昭 58-104924 号公报(第 1~5 页)

[0013] 专利文献 2:特公平 5-38007 号公报(第 1、2 页)

[0014] 专利文献 3:特开平 3-275715 号公报(第 1 页)

[0015] 专利文献 4:特开平 6-340797 号公报(第 1 页)

- [0016] 专利文献 5 :特表 2005-513186 号公报 (第 1 页)
- [0017] 专利文献 6 :特开 2000-264965 号公报 (第 1 页)
- [0018] 专利文献 7 :特开平 5-214083 号公报 (第 1 ~ 2 页)

发明内容

[0019] 本发明的课题在于提供一种树枝状聚酯,其具有液晶性树脂的特性,另外,作为成为问题的特性的各向异性也得到改良,并且具有高剪切响应性,并且通过配合在热塑性树脂中,可以改良热塑性树脂的薄壁流动性并且赋予提高阻气性、刚性等的效果。

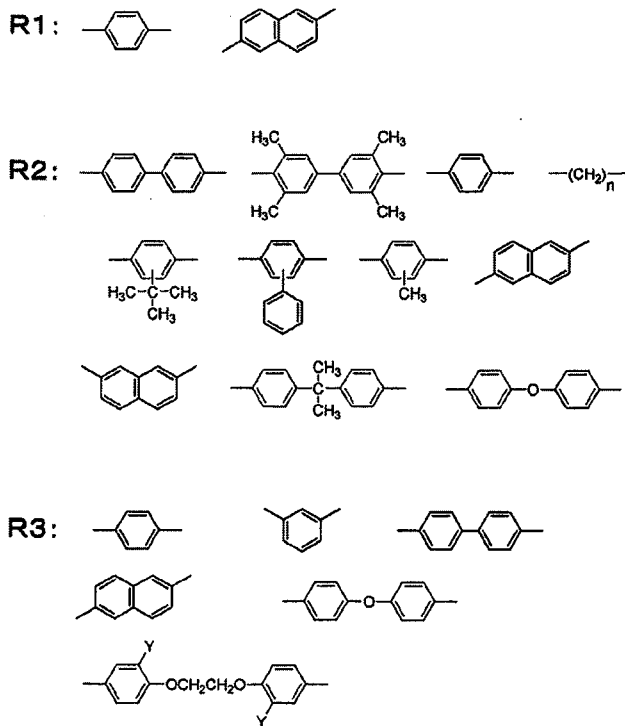
[0020] 本发明者们对上述课题进行了深入研究,结果发现了具有目前没有的新的结构、显示液晶性的树枝状聚酯,从而完成了本发明。

[0021] 即,本发明是一种树枝状聚酯,其含有选自芳香族氧基羰基单元 (P)、芳香族和 / 或脂肪族二氧基单元 (Q)、和芳香族二羰基单元 (R) 中的至少一种结构单元和 3 官能以上的有机残基 (B),并且 B 的含量相对于构成树枝状聚酯的全部单体,在 7.5 ~ 50 摩尔%的范围内。

[0022] 另外,本发明包括一种热塑性树脂组合物,在热塑性树脂中配合有上述树枝状聚酯。

[0023] 另外,本发明包括一种树枝状聚酯的制造方法,是使含有选自下式 R1 所示的结构单元中的至少 1 种结构单元的单体、含有选自下式 R2 所示的结构单元中的至少 1 种结构单元的单体、含有选自下式 R3 所示的结构单元中的至少 1 种结构单元的单体和 3 官能以上的多官能单体反应的树枝状聚酯的制造方法,该多官能化合物的添加量 (摩尔) 相对于构成树枝状聚酯的全部单体的添加量 (摩尔),为 7.5 摩尔%以上。

[0024]



[0025] 本发明的树枝状聚酯,其各向异性小、剪切响应性优异、具有多个反应性官能基,因此富有与各种热塑性树脂的反应性和相溶性。因此,通过将本发明的树枝状聚酯配合在热塑性树脂中,可以显著提高薄壁流动性、刚性、阻气性等。

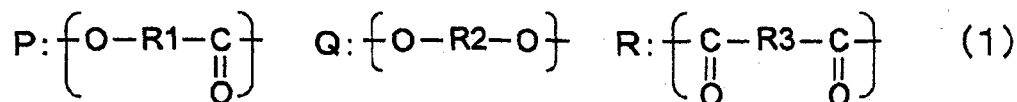
[0026] 配合了本发明的树枝状聚酯的热塑性树脂组合物,通过通常的注射成型、挤出成型、压制成型等的成型方法,可以加工成具有优异的表面外观(色调)和机械性质、耐热性和阻燃性的成型品、片材、管、膜、纤维等。其中,在具有薄壁部的巨大成型品、具有阻气性的燃料罐等中是有用的。

[0027] 具体实施方式

[0028] 本发明的树枝状聚酯,含有选自芳香族氧基羰基单元(P)、芳香族和/或脂肪族二氧基单元(Q)、和芳香族二羰基单元(R)中的至少一种结构单元和3官能以上的有机残基(B),并且B的含量相对于构成树枝状聚酯的全部单体,在7.5~50摩尔%的范围内。

[0029] 这里,芳香族氧基羰基单元(P)、芳香族和/或脂肪族二氧基单元(Q)、和芳香族二羰基单元(R),分别优选为下式(1)所示的结构单元。

[0030]

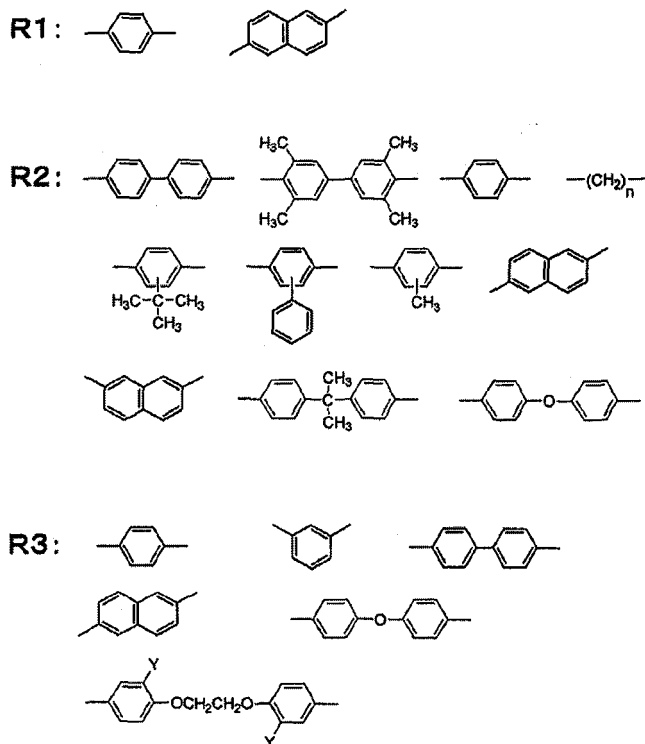


[0031] 这里,R1和R3分别为芳香族残基。R2为芳香族残基或脂肪族残基。R1、R2和R3分别可以含有多个结构单元。

[0032] 作为上述的芳香族残基,可以列举出取代或非取代的亚苯基、亚萘基、亚联苯基等,作为脂肪族残基,可以列举出亚乙基、亚丙基、亚丁基等。R1、R2和R3优选分别为选自

下式所示的结构单元中的至少 1 种以上的结构单元。

[0033]



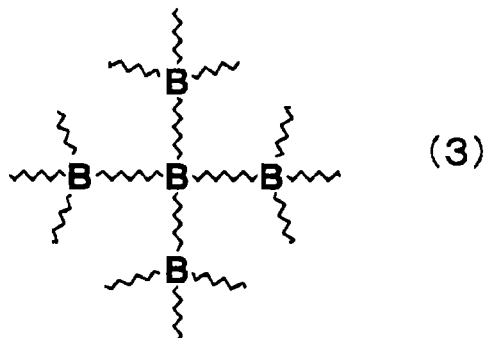
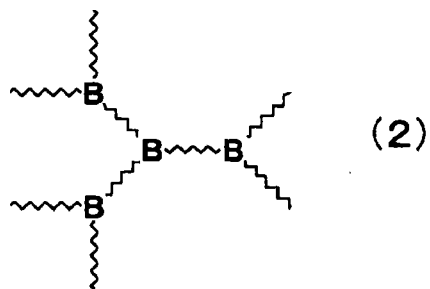
[0034] 其中,式中 Y 是选自氢原子、卤素原子和烷基中的至少 1 种。这里,作为烷基,优选碳数 1 ~ 4 的烷基。式中, n 为 2 ~ 8 的整数。

[0035] 本发明的树枝状聚酯以具有 3 分枝 (tri-branched) 以上的支化结构为基本骨架,所述 3 分枝以上的支化结构是 3 官能以上的有机残基 (B) 相互通过酯键和 / 或酰胺键直接键合的结构,或者通过选自作为枝结构部分的 P、Q 和 R 的结构单元键合的结构。支化结构,可以由 3 分枝、4 分枝等的单一的基本骨架形成,也可以共存 3 分枝和 4 分枝等的多个基本骨架。聚合物不必全部由该基本骨架构成,例如,为了封止末端,可以在末端含有其它结构。另外,在 B 为 3 官能性的有机残基的情况下,在树枝状聚酯中可以混合存在 B 的 3 个官能基全部反应了的结构、仅 2 个反应了的结构、和仅 1 个反应了的结构。B 的 3 个官能基都反应了的结构,相对于 B 全体,优选为 15 摩尔%以上,更优选为 20 摩尔%以上,进一步优选为 30 摩尔%以上。另外,在 B 是 4 官能性有机残基的情况下,在树枝状聚酯中可以混合存在 B 的 4 个官能基全部反应了的结构,仅 3 个反应了的结构,仅 2 个反应了的结构和仅 1 个反应了的结构。优选 B 的 4 个官能基全部反应了的结构,相对于 B 全体,为 10 摩尔%以上,并且,3 个官能基反应了的结构为 20 摩尔%以上;更优选 4 个官能基反应了的结构,相对于 B 全体为 20 摩尔%以上,并且,3 个官能基反应了的结构相对于 B 全体为 30 摩尔%以上;进一步优选 4 个官能基反应了的结构,相对于 B 全体为 25 摩尔%以上,并且,3 个官能基反应了的结构相对于 B 全体为 35 摩尔%以上。

[0036] B 优选为 3 官能化合物和 / 或 4 官能化合物的有机残基,最优选为 3 官能化合物的有机残基。

[0037] 如果模式地示出上述 3 分枝的基本骨架,则如式 (2) 所示。另外,如果模式地示出上述 4 分枝的基本骨架,则如式 (3) 所示。

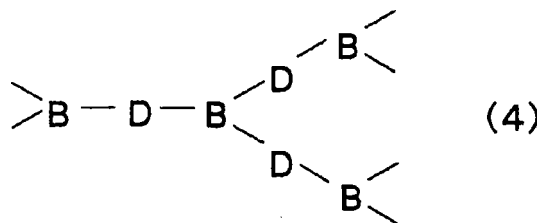
[0038]



[0039] 本发明的树枝状聚酯优选显示熔融液晶性。这里,所谓显示熔融液晶性,是指在从室温升温时,在某个温度区域显示液晶状态。所谓液晶状态,是指在剪切下显示光学各向异性的状态。

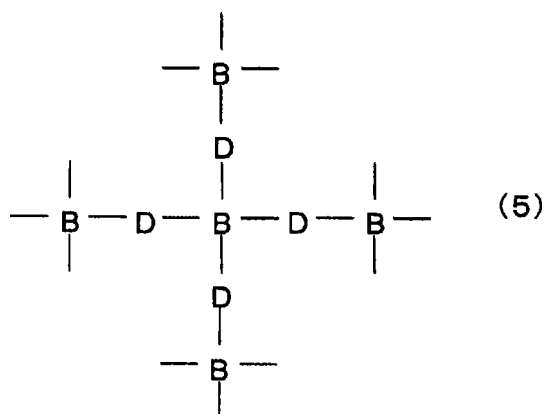
[0040] 为了显示熔融液晶性,3 分枝的情况下的基本骨架优选,如下式 (4) 所示那样,有机残基 (B) 通过由选自 P、Q 和 R 的结构单元构成的支结构部分 D 来键合。

[0041]



[0042] 同样,4 分枝的情况下的基本骨架,优选下式 (5) 所示的结构。

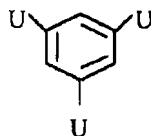
[0043]



[0044] 作为 3 官能的有机残基 B, 优选含有选自羧基、羟基和氨基的官能团的化合物的有机残基。例如, 优选使用甘油、1,2,3-三羧基丙烷、二氨基丙醇、二氨基丙酸等的脂肪族化合物、均苯三酸、偏苯三酸、4-羟基-1,2-苯二甲酸、间苯三酚、二羟基苯甲酸、三羧基萘、二羟

基萘甲酸、氨基邻苯二甲酸、5-氨基间苯二甲酸、氨基对苯二甲酸、二氨基苯甲酸、三聚氰胺等的芳香族化合物的残基。进一步优选下式所示的芳香族化合物的残基。

[0045]

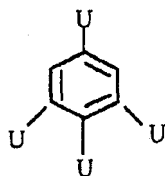


[0046] $-U = -COOH$ 或者 $-OH$ 或者 $-NH_2$

[0047] 作为上述 3 官能的有机残基的具体例, 优选间苯三酚、均苯三酸、偏苯三酸、偏苯三酸酐、 α -二羟基苯甲酸、4-羟基-1,2-苯二甲酸等的残基, 进一步优选为均苯三酸、 α -二羟基苯甲酸的残基, 最优选均苯三酸的残基。

[0048] 另外, 作为 4 官能以上的有机残基 B, 优选具有选自羧基、羟基和氨基的官能基的化合物的有机残基。可以列举出例如, 赤藓糖醇、季戊四醇、苏丁醇、木糖醇、山梨醇、甘露醇、1,2,3,4-丁烷四甲酸、1,2,4,5-环己烷四醇、1,2,3,4,5-环己烷五醇、1,2,3,4,5,6-环己烷六醇、1,2,4,5-环己烷四甲酸、1,2,3,4,5-环己烷五甲酸、1,2,3,4,5,6-环己烷六甲酸、柠檬酸、酒石酸等的脂肪族化合物的残基、1,2,4,5-苯四醇、1,2,3,4-苯四醇、1,2,3,5-苯四醇、1,2,3,4,5-苯五醇、1,2,3,4,5,6-苯己醇、2,2',3,3'-四羟基联苯、2,2',4,4'-四羟基联苯、3,3',4,4'-四羟基联苯、3,3',5,5'-四羟基联苯、2,3,6,7-萘四醇、1,4,5,8-萘四醇、均苯四酸、偏苯四酸、连苯四酸、苯六甲酸、2,2',3,3'-联苯四甲酸、2,2',4,4'-联苯四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、3,3',5,5'-联苯四甲酸、2,3,6,7-萘四甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸、2,3,6,7-萘四醇、1,4,5,8-萘四醇、1,2,4,5,6,8-萘六醇、1,2,4,5,6,8-萘六甲酸、没食子酸等的芳香族化合物的残基。进一步优选下式所示的芳香族化合物的残基。

[0049]



[0050] $-U = -COOH$ 或者 $-OH$ 或者 $-NH_2$

[0051] 作为上式的 4 官能的有机残基的具体例, 优选 1,2,4,5-苯四醇、1,2,3,4-苯四醇、1,2,3,5-苯四醇、均苯四酸、偏苯四酸、连苯四酸、没食子酸等的残基, 特别优选没食子酸的残基。

[0052] 另外, 树枝状聚酯的芳香族羟基羰基单元 (P)、芳香族和 / 或脂肪族二氧基单元 (Q)、芳香族二羰基单元 (R), 是构成树枝状聚酯的分枝间的枝结构部分的单元。p、q 和 r 分别是结构单元 P、Q 和 R 的平均含有量 (摩尔比), 相对于 B 的含有量 b 的 1 摩尔, 优选在 $p+q+r = 1 \sim 10$ 摩尔的范围内。p+q+r 更优选在 $2 \sim 6$ 摩尔的范围内。如果支链长度过长, 则刚直、基于绵密的树枝状结构的剪切响应性等的效果降低, 因此不优选。

[0053] 该 p、q 和 r 的值, 例如是将树枝状聚酯溶解在五氟苯酚 50 重量%: 氘代氯仿 50 重量%的混合溶剂中, 在 40°C 进行质子核的核磁共振波谱分析, 根据来源于各自的结构单元的峰强度比来求出。根据各结构单元的峰面积强度比, 算出平均含有率, 小数点后 3 位四舍

五入。根据与支化结构 B 的含有量 b 对应的峰的面积强度比,算出枝结构部分的平均链长度,作为 $p+q+r$ 的值。在该情况下,小数点后 3 位也四舍五入。

[0054] p 与 q 的比率、 p 与 r 的比率 (p/q 、 p/r),都优选在 $5/95 \sim 95/5$ 的范围内,更优选为 $10/90 \sim 90/10$,进一步优选为 $20/80 \sim 80/20$ 。如果在该范围内,则容易实现液晶性,因此优选。通过使 p/q 和 p/r 的比率在 $95/5$ 以下,可以使树枝状聚酯的熔点在适当的范围内,因此优选。另外,通过使 p/q 和 p/r 为 $5/95$ 以上,可以实现树枝状聚酯的熔融液晶性,因此优选。

[0055] q 和 r ,优选实质上为等摩尔,但是为了控制末端基,也可以过剩地添加任一种成分。作为 q/r 的比率,优选在 $0.7 \sim 1.5$ 的范围内,更优选 $0.9 \sim 1.1$ 。这里所说的等摩尔,意味着重复单元内的摩尔量相等,不包括末端结构。这里,末端结构意味着枝结构部分的末端,在末端封止等的情况下,意味着最靠近末端的枝结构部分的末端。

[0056] 在上述通式 (1) 中, R_1 是芳香族氧基羰基单元来源的结构单元,作为具体例,可以列举出对羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸生成的结构单元等。优选对羟基苯甲酸来源的结构单元,还可以并用 6-羟基-2-萘甲酸来源的结构单元部。另外,在不损坏本发明的效果的范围内,可以含有乙醇酸、乳酸、羟基丙酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基己酸等的脂肪族羟基羧酸来源的结构单元。

[0057] R_2 是芳香族和 / 或脂肪族二氧基单元来源的结构单元,可以列举出例如 4,4'-二羟基联苯、氢醌、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基联苯、叔丁基氢醌、苯基氢醌、甲基氢醌、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷和 4,4'-二羟基二苯基醚、乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁烷二醇等来源的结构单元。优选为 4,4'-二羟基联苯、氢醌、和乙二醇来源的结构单元,从液晶性的控制观点出发,优选含有 4,4'-二羟基联苯与氢醌、或 4,4'-二羟基联苯与乙二醇来源的结构单元。

[0058] R_3 是芳香族二羰基单元来源的结构单元,可以列举出例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-二苯二甲酸、1,2-双(苯氧基)乙烷-4,4'-二甲酸、1,2-双(2-氯苯氧基)乙烷-4,4'-二甲酸和 4,4'-二苯基醚二甲酸等来源的结构单元。优选对苯二甲酸或间苯二甲酸来源的结构单元,特别是在合并使用两者的情况下,容易调节熔点,因此优选。可以含有一部分癸二酸、己二酸等的脂肪族二羧酸来源的结构单元。

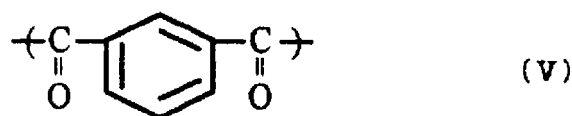
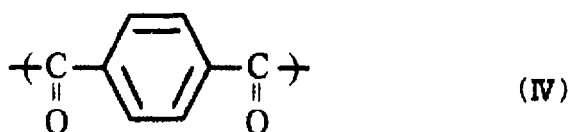
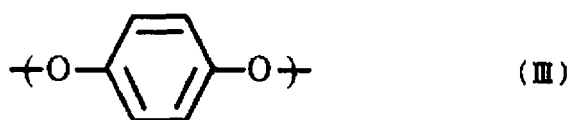
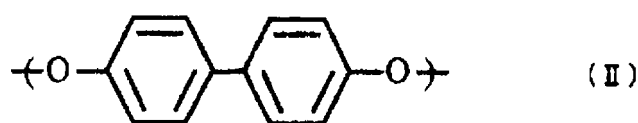
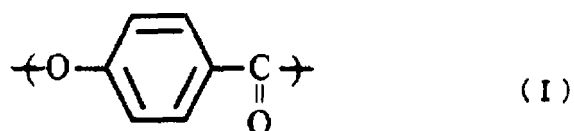
[0059] 本发明的树枝状聚酯的枝结构部分优选主要由聚酯骨架构成,在对特性没有大影响的范围内,还可以导入碳酸酯结构、酰胺结构、聚氨酯结构等。其中,优选导入酰胺结构。通过导入这样的其它键,可以调节对各种热塑性树脂的相溶性,因此优选。作为导入酰胺键的方法,优选将对氨基苯甲酸、间氨基苯甲酸、对氨基苯酚、间氨基苯酚、对苯二胺、间苯二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨基丙基)哌嗪、氨基乙基哌嗪等的脂肪族、脂环族、或芳香族的胺化合物等进行共聚。其中,优选对氨基苯酚或对氨基苯甲酸的共聚。

[0060] 作为树枝状聚酯的枝结构部分的具体例,可以列举出对羟基苯甲酸和 6-羟

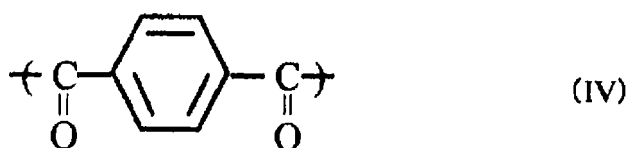
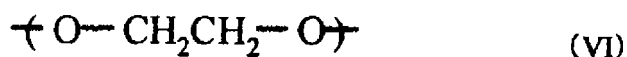
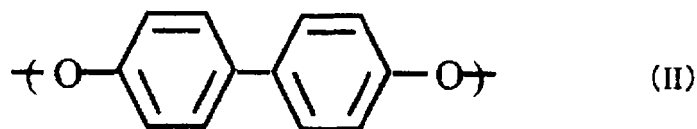
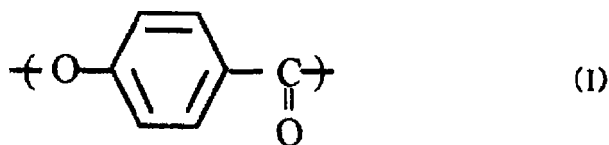
基-2-萘甲酸来源的结构单元构成的结构;对羟基苯甲酸来源的结构单元、6-羟基-2-萘甲酸来源的结构单元、4,4'-二羟基联苯来源的结构单元和对苯二甲酸来源的结构单元构成的结构;对羟基苯甲酸来源的结构单元、4,4'-二羟基联苯来源的结构单元、对苯二甲酸来源的结构单元和间苯二甲酸来源的结构单元构成的结构;对羟基苯甲酸来源的结构单元、4,4'-二羟基联苯来源的结构单元、氢醌来源的结构单元、对苯二甲酸来源的结构单元和间苯二甲酸来源的结构单元构成的结构;对羟基苯甲酸来源的结构单元、乙二醇来源的结构单元和对苯二甲酸来源的结构单元构成的结构;对羟基苯甲酸来源的结构单元、乙二醇来源的结构单元、4,4'-二羟基联苯来源的结构单元和对苯二甲酸来源的结构单元构成的结构;对羟基苯甲酸来源的结构单元、氢醌来源的结构单元、4,4'-二羟基联苯来源的结构单元、对苯二甲酸来源的结构单元和2,6-萘二甲酸来源的结构单元构成的结构;对羟基苯甲酸来源的结构单元、6-羟基-2-萘甲酸来源的结构单元、氢醌来源的结构单元和对苯二甲酸来源的结构单元构成的结构等。

[0061] 特别优选枝结构部分由下述结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 构成,或者由下述结构单元 (I)、(II)、(VI) 和 (IV) 构成。

[0062]



[0063]



[0064] 在枝结构部分由上述结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 构成的情况下, 结构单元 (I) 的含有量 p, 相对于各结构单元的合计 p+q+r, 优选为 30 ~ 70 摩尔%, 更优选为 45 ~ 60 摩尔%。

[0065] 另外, 结构单元 (II) 的含有量 q(II), 相对于结构单元 (II) 和 (III) 的合计含有量 q, 优选为 60 ~ 75 摩尔%, 更优选为 65 ~ 73 摩尔%。另外, 结构单元 (IV) 的含有量 r(IV), 相对于结构单元 (IV) 和 (V) 的合计含有量 r, 优选为 60 ~ 92 摩尔%, 更优选 60 ~ 70 摩尔%, 进一步优选为 62 ~ 68 摩尔%。

[0066] 在这样的情况下, 可以显著实现作为本发明的效果的剪切响应性、在热塑性树脂中的添加效果, 因此优选。

[0067] 如上所述, 结构单元 (II) 和 (III) 的合计含有量 q、(IV) 和 (V) 的合计含有量 r 优选实质上等摩尔, 还可以过剩地添加任一种成分。

[0068] 在枝结构部分由上述结构单元 (I)、(II)、(VI) 和 (IV) 构成情况下, 上述结构单元 (I) 的含有量 p 相对于 p+q+r, 优选为 30 ~ 90 摩尔%, 更优选为 40 ~ 80 摩尔%。另外, 结构单元 (VI) 的含有量 q(VI), 相对于 (II) 与 (VI) 的合计含有量 q, 优选为 70 ~ 5 摩尔%, 更优选为 60 ~ 8 摩尔%。如上所述, 结构单元 (IV) 的含有量 r 优选与结构单元 (II) 和 (VI) 的合计含有量 q 实质上等摩尔, 还可以过剩地添加任一种成分。

[0069] 另外, 本发明的树枝状聚酯的末端优选为羧基、羟基、氨基、或它们的衍生物。作为羟基的衍生物或羧酸的衍生物, 可以列举出甲基酯等的烷基酯、苯基酯、苄基酯等的芳香族酯。另外, 还可以使用单官能环氧化合物、噁唑啉化合物、酸酐化合物等, 进行封端。作为封端的方法, 可以列举出, 在合成树枝状聚酯时, 预先添加单官能性的有机化合物的方法、在形成某种程度的树枝状聚酯骨架的阶段, 添加单官能性的有机化合物的方法等。

[0070] 具体来说, 在将羟基末端、乙酰氧基末端封止的情况下, 可以添加苯甲酸、4-叔丁基苯甲酸、3-叔丁基苯甲酸、4-氯苯甲酸、3-氯苯甲酸、4-甲基苯甲酸、3-甲基苯甲酸、3,5-二甲基苯甲酸等。

[0071] 另外, 在将羧基末端封止的情况下, 可以添加乙酰氧基苯、1-乙酰氧基-4-叔丁基苯、1-乙酰氧基-3-叔丁基苯、1-乙酰氧基-4-氯苯、1-乙酰氧基-3-氯苯、1-乙酰氧

基-4-氰基苯等。

[0072] 理论上可以通过以相当于想要封端的末端基的量添加上述用于封端的有机化合物来封端。相对于与想要封端的末端基相当的量,优选使用 1.005 倍当量以上的用于封端的有机化合物,更优选 1.008 倍当量以上。另外,封端中使用的有机化合物的添加量优选为 1.5 倍当量以下。

[0073] 如果用于封端的有机化合物的添加量过少,则封端不充分。另一方面,如果添加量过多,则过剩的添加剂残存于体系中,反应速度低下,产生气体,因此不优选。

[0074] 另外,有机残基 B 的含有量,相对于构成树枝状聚酯的全部单体的含有量,为 7.5 摩尔%以上,更优选为 10 摩尔%以上,进一步优选为 20 摩尔%以上。在这样的情况下,枝结构部分的链长度是适合树枝状聚酯形成树枝状的形态的长度,因此优选。作为有机残基 B 的含有量的上限,为 50 摩尔%以下,优选为 45 摩尔%以下,更优选为 40 摩尔%以下。

[0075] 另外,本发明的树枝状聚酯,在不影响特性的范围内,可以部分地具有交联结构。

[0076] 在本发明中,对树枝状聚酯的制造方法没有特别限定,可以依据公知的聚酯的缩聚法来制造。优选使含有选自上述 R1 所示的结构单元中的至少 1 种的结构单元的单体、含有选自 R2 所示的结构单元中的至少 1 种的结构单元的单体和含有选自 R3 所示的结构单元中的至少 1 种的结构单元的单体、和 3 官能以上的多官能单体反应的方法,该多官能单体的添加量(摩尔)相对于构成树枝状聚酯的全部单体(摩尔)为 7.5 摩尔%以上进行制造的方法。多官能单体的添加量更优选 10 摩尔%以上、更优选 15 摩尔%以上、进一步优选为 20 摩尔%以上。另外,作为添加量的上限,优选为 50 摩尔%以下,更优选 33 摩尔%以下、进一步优选为 25 摩尔%以下。

[0077] 另外,在上述反应时,在使含有选自 R1、R2 和 R3 所示的结构单元中的至少 1 种的结构单元的单体进行酰基化后,使 3 官能以上的多官能单体反应的方式,也是优选的。另外,使含有选自 R1、R2 和 R3 所示的结构单元中的至少 1 种的结构单元的单体、和 3 官能以上的多官能单体进行酰基化后,进行聚合反应的方式,也是优选的。

[0078] 可以列举出制造由上述结构单元(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)和均苯三酸残基构成的树枝状聚酯的情况,来说明优选的制造方法。

[0079] (1) 在由对乙酰氧基苯甲酸、4,4'-二乙酰氧基联苯、二乙酰氧基苯、对苯二甲酸和间苯二甲酸,利用脱乙酸缩聚反应来合成液晶性聚酯低聚物后,加入均苯三酸进行脱乙酸聚合反应来制造的方法。

[0080] (2) 由对乙酰氧基苯甲酸、4,4'-二乙酰氧基联苯、二乙酰氧基苯、对苯二甲酸、间苯二甲酸和均苯三酸,通过脱乙酸缩聚反应来制造的方法。

[0081] (3) 使对羟基苯甲酸、4,4'-二羟基联苯、氢醌、对苯二甲酸和间苯二甲酸与乙酸酐反应,使酚式羟基进行酰基化后、利用脱乙酸缩聚反应来合成液晶性聚酯低聚物,进而加入均苯三酸,进行脱乙酸聚合反应来制造的方法。

[0082] (4) 使对羟基苯甲酸、4,4'-二羟基联苯、氢醌、对苯二甲酸、间苯二甲酸和均苯三酸与乙酸酐反应,对酚式羟基进行酰基化后、利用脱乙酸缩聚反应来制造的方法。

[0083] (5) 由对羟基苯甲酸的苯基酯、4,4'-二羟基联苯、氢醌、对苯二甲酸二苯基酯和间苯二甲酸二苯基酯进行脱酚缩聚反应,由此合成液晶性聚酯低聚物后,加入均苯三酸,利用脱酚缩聚反应来制造的方法。

[0084] (6) 由对羟基苯甲酸的苯基酯、4,4'-二羟基联苯、氢醌、对苯二甲酸二苯基酯、间苯二甲酸二苯基酯和均苯三酸的苯基酯进行脱酚缩聚反应,由此制造的方法。

[0085] (7) 使对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、均苯三酸与二苯基碳酸酯反应,分别形成苯基酯后,加入 4,4'-二羟基联苯、氢醌,利用脱酚缩聚反应来制造的方法。

[0086] 其中优选 (1) ~ (5) 的制造方法,更优选 (3) 和 (4) 的方法,从链长度控制和立体控制的观点出发,最优选 (3) 的制造方法。

[0087] 在 (3) 的制造方法中,乙酸酐的使用量从链长度控制的观点出发,优选为酚式羟基的合计的 0.95 当量以上 1.10 当量以下,更优选为 1.00 当量以上 1.08 当量以下,最优选 1.02 当量以上 1.05 当量以下。通过控制乙酸酐量,过剩添加二羟基单体和二羧酸单体的任一者等,可以控制末端基。

[0088] 为了提高分子量,优选相对于二羧酸单体,过剩添加与均苯三酸的羧酸量相当的量的氢醌、4,4'-二羟基联苯等的二羟基单体,使全部单体的羧酸与羟基当量一致。另一方面,在有意识地在末端基中残存羧酸的情况下,优选不进行上述那样的二羟基单体的过剩添加。进而,在有意识地在末端基中残存羟基的情况下,优选过剩添加均苯三酸的羧酸当量以上的二羟基单体,并且在乙酸酐的使用量小于酚式羟基的 1.00 当量的情况下进行。

[0089] 根据这些方法,可以在本发明的树枝状聚酯中选择性地设计与各种热塑性树脂具有优异的反应性的末端基结构。其中,根据成为基质的热塑性树脂的不同,为了抑制过剩的反应性,使用单官能环氧化合物等来使末端封端的方法,有时容易控制分散状态。

[0090] 在进行脱乙酸缩聚反应的情况下,优选在树枝状聚酯熔融的温度下,根据情况,在减压下反应,馏出规定量的乙酸,完成缩聚反应的熔融聚合法。例如在将规定量的对羟基苯甲酸、4,4'-二羟基联苯、氢醌、对苯二甲酸、间苯二甲酸和乙酸酐加入到具有搅拌桨和馏出管、在下部具有吐出口的反应容器中。在将混合物在氮气氛下一边搅拌,一边加热,使羟基进行乙酰基化后、升温至 200 ~ 350℃,进行脱乙酸缩聚反应,馏出乙酸。在乙酸馏出至理论馏出量的 50% 的阶段,加入规定量的均苯三酸,进而使乙酸馏出至理论馏出量的 91%,完成反应。

[0091] 作为乙酰基化的条件,反应温度优选为 130 ~ 170℃ 的范围,更优选 135 ~ 155℃ 的范围。反应时间优选为 0.5 ~ 6 小时,更优选 1 ~ 2 小时。

[0092] 缩聚的温度是树枝状聚酯熔融的温度,优选树枝状聚酯的熔点 +10℃ 以上的温度。具体来说,例如 200 ~ 350℃ 的范围,优选 240 ~ 280℃。缩聚时的气氛可以在常压氮气下,但是如果减压,则反应快速进行,体系内的残留乙酸减少,因此优选。减压度优选为 0.1mmHg (13.3Pa) ~ 200mmHg (26600Pa),更优选 10mmHg (1330Pa) ~ 100mmHg (13300Pa)。另外,乙酰基化和缩聚,可以在同一的反应容器内连续进行,也可以在不同反应容器内进行乙酰基化和缩聚。

[0093] 缩聚反应结束后,将反应容器内保持在树枝状聚酯熔融的温度,例如加压至 0.01 ~ 1.0kg/cm² (0.001 ~ 0.1MPa),通过设置在反应容器下部的吐出口,将树枝状聚酯吐出成股线状。也可以在吐出口设置间歇开闭的机构,吐出成液滴状。吐出的树枝状聚酯,在通过空气中或水中被冷却后,根据需要,被切割或粉碎。

[0094] 所获得的片粒 (pellet) 状、粒状或粉状的树枝状聚酯,进而根据需要,通过热干燥、真空干燥,除去水、乙酸等。另外,为了聚合度的微调整、或进一步提高聚合度,还可以进

行固相聚合。固相聚合,可以列举出例如,将上述获得的树枝状聚酯在氮气流下、或减压下、在树枝状聚酯的熔点 -5°C ~熔点 -50°C (例如 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$)的温度范围内加热 $1\sim 50$ 小时的方法。

[0095] 树枝状聚酯的缩聚反应,即使没有催化剂,也可以进行,但是还可以使乙酸亚锡、四丁基钛酸酯、乙酸钾和乙酸钠、三氧化铟、金属镁等的金属化合物。

[0096] 本发明的树枝状聚酯的数均分子量优选为 $1000\sim 40000$,更优选 $1000\sim 20000$ 、进一步优选为 $1000\sim 10000$,最优选 $1000\sim 5000$ 的范围。另外,该数均分子量,是使用可溶解树枝状聚酯的溶剂,根据GPC-LS(凝胶渗透色谱-光散射)法,作为绝对分子量测定的值。

[0097] 另外,本发明的树枝状聚酯的熔融粘度,优选为 $0.01\sim 30\text{Pa}\cdot\text{s}$,更优选为 $0.5\sim 20\text{Pa}\cdot\text{s}$,特别优选为 $1\sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。另外,该熔融粘度在树枝状聚酯的液晶化开始温度 $+10^{\circ}\text{C}$ 的条件下,在剪切速度 $100/\text{s}$ 的条件下,利用高化式流动试验仪测定的值。

[0098] 这样获得的本发明的树枝状聚酯显示熔融液晶性,剪切响应性高,显示高弹性模量和高气体阻挡性,因此可以单独用于树脂材料、涂布剂等。

[0099] 另外,本发明的树枝状聚酯与现有的液晶性聚酯不同,具有多个末端基。因此,在配合于热塑性树脂的情况下,可以很好地分散在热塑性树脂中,在不降低热塑性树脂的特性的情况下,可以赋予高剪切响应性、高弹性模量和高气体阻挡性等特性。

[0100] 本发明的热塑性树脂组合物中使用的热塑性树脂,只要是显示热塑性的树脂,就没有特别限定,可以列举出例如苯乙烯系树脂、氟树脂、聚甲醛、聚酰胺聚酯聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、氯乙烯、烯烃系树脂、热塑性弹性体、聚丙烯酸酯、聚苯醚、聚碳酸酯、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚苯硫醚等的聚芳硫醚、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙基纤维素等的纤维素衍生物、液晶性树脂等、和它们的改性材料或1种或2种以上的掺合物等。

[0101] 作为苯乙烯系树脂,可以列举出PS(聚苯乙烯)、HIPS(高冲击聚苯乙烯)、AS(丙烯腈/苯乙烯共聚物)、AES(丙烯腈/乙烯·丙烯·非共轭二烯橡胶/苯乙烯共聚物)、ABS(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物)、MBS(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯共聚物)等。

[0102] 作为烯烃系树脂,可以列举出,聚丙烯、聚乙烯、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/丙烯/非共轭二烯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物和乙烯/丙烯-g-马来酸酐共聚物、甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/戊二酸酐共聚物等。

[0103] 作为热塑性弹性体,可以列举出聚酯聚醚弹性体、聚酯聚酯弹性体、热塑性聚氨酯弹性体、热塑性苯乙烯丁二烯弹性体、热塑性烯烃弹性体、热塑性聚酰胺弹性体等。

[0104] 作为聚酰胺,还优选尼龙6(聚己酰胺)、尼龙66(聚六亚甲基己二酰胺)、尼龙12(聚十二酰胺)、尼龙610(聚六亚甲基癸二酰胺)、尼龙6/66共聚物(聚己酰胺/聚六亚甲基己二酰胺共聚物)等。另外,还优选尼龙6T/66共聚物(聚六亚甲基己二酰胺/聚六亚甲基对苯二甲酰胺共聚物)、尼龙6T/6I共聚物(聚六亚甲基对苯二甲酰胺/聚六亚甲基间苯二甲酰胺共聚物)、尼龙6T/M5T共聚物(聚六亚甲基对苯二甲酰胺/聚-2-甲基五亚甲基对苯二甲酰胺共聚物)、尼龙6T/12共聚物(聚六亚甲基对苯二甲酰胺/聚十二酰胺共

聚物)、尼龙 66/6T/6I 共聚物(聚六亚甲基己二酰胺/聚六亚甲基对苯二甲酰胺/聚六亚甲基间苯二甲酰胺共聚物)和尼龙 6T/6 共聚物(聚己酰胺/聚六亚甲基对苯二甲酰胺共聚物)等的具有六亚甲基对苯二甲酰胺单元的共聚物。进而,将多种这些聚酰胺树脂根据耐冲击性、成型加工性等必要特性,用作混合物,在实用上也是优选的。

[0105] 对这些聚酰胺树脂的聚合度,没有特别的限制,作为在样品浓度 0.01g/ml 的 98% 浓硫酸溶液中、在 25℃测定相对粘度,优选 1.5 ~ 7.0 的范围内,特别优选 2.0 ~ 6.0 的范围的尼龙。

[0106] 聚酰胺树脂,在为具有六亚甲基对苯二甲酰胺单元的共聚物的情况下,耐热性高,因此优选。在该情况下,从耐热性的观点出发,熔点优选为 200℃以上,更优选 250℃以上、特别优选 280℃以上。另外,在熔点超过 340℃的情况下,在熔融加工时容易发生分解,因此熔点优选为 340℃以下,更优选 330℃以下、特别优选的熔点为 320℃以下。另外,在该情况下,二羧酸成分,优选由对苯二甲酸成分单元 40 ~ 100 摩尔%、对苯二甲酸以外的芳香族二羧酸成分和/或脂肪族二羧酸单元 0 ~ 60%形成。

[0107] 在聚酰胺树脂中,作为提高长期耐热性的添加物,优选使用铜化合物。其中,优选 1 价的铜化合物特别是 1 价的卤化铜化合物,作为特别优选的铜化合物,可以列举出乙酸亚铜、碘化亚铜等。铜化合物的添加量,相对于尼龙 100 重量份,优选为 0.01 ~ 2 重量份,进一步优选 0.015 ~ 1 重量份的范围。如果添加量过多,则在熔融成型时发生金属铜的游离,因为着色而使制品的价值降低。还可以与铜化合物并用的形式,添加碱金属卤化物。作为碱金属卤化物的例,特别优选碘化钾和碘化钠。

[0108] 作为聚酯,优选以二羧酸或其酯形成性衍生物和二醇或其酯形成性衍生物为主结构单元的聚合物或共聚物。其中,特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚乙二醇间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚丙二醇间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚丁二醇间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚乙二醇对苯二甲酸酯/萘二甲酸酯、聚丙二醇对苯二甲酸酯/萘二甲酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/萘二甲酸酯等的芳香族聚酯树脂,最优选聚对苯二甲酸丁二醇酯。在这些聚合物中,对苯二甲酸单元相对于全部二羧酸的比例优选为 30 摩尔%以上,进一步优选为 40 摩尔%以上。

[0109] 另外,聚酯可以含有选自羟基羧酸或其酯形成性衍生物和内酯中的一种以上。作为羟基羧酸,可以列举出乙醇酸、乳酸、羟基丙酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基苯甲酸、对羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸等。另外,作为内酯,可以列举出己内酯、戊内酯、丙内酯、十一内酯、1,5-氧杂环庚烷-2-酮等。作为以它们为结构单元的聚合物或共聚物,可以列举出聚乙醇酸、聚乳酸、聚乙醇酸/乳酸、聚羟基丁酸/ β -羟基丁酸/ β -羟基戊酸等的脂肪族聚酯树脂。

[0110] 对聚酯的熔点没有特别限定,从耐热性的观点出发,优选为 120℃以上,更优选为 180℃以上,进一步优选为 200℃以上,特别优选为 220℃以上。对上限没有特别限定,优选为 300℃以下,更优选为 280℃以下。另外,上述聚酯的熔点是通过差示扫描量热计(DSC)以升温速度 20℃/分钟测定的值。

[0111] 对聚酯的羧基末端基量没有特别限定,从流动性、耐水解性和耐热性的观点出发,优选为 50eq/t 以下,更优选为 30eq/t 以下,进一步优选为 20eq/t 以下,特别优选为 10eq/

t 以下。下限为 0eq/t。另外,在本发明中,(A) 聚酯树脂的羧基末端基量,在溶解于 o- 甲酚 / 氯仿溶剂后、用乙醇性氢氧化钾滴定、测定的值。

[0112] 聚酯的粘度,只要是能够熔融混炼,就没有特别限定,从成型性的观点出发,在 25℃测定 o- 氯苯酚溶液时的特性粘度优选在 0.36 ~ 1.60dl/g 的范围内,更优选在 0.50 ~ 1.25dl/g 的范围内。

[0113] 对聚酯树脂的分子量没有特别限定,从耐热性的观点出发,优选重均分子量 (Mw) 5 万 ~ 50 万的范围内,更优选 10 万 ~ 30 万的范围,进一步优选 15 万 ~ 25 万的范围。另外,在本发明中,上述聚酯的分子量是根据凝胶渗透色谱 (GPC) 测定的值。

[0114] 对上述聚酯的制造方法没有特别限定,可以根据公知的缩聚法、开环聚合法等来制造。可以是间歇聚合和连续聚合的任一者,另外,还可以使用利用酯交换反应和直接聚合进行的反应的任一者。

[0115] 这些树脂中,优选分类为工程塑料的树脂,具体来说,优选聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、和聚芳硫醚等。特别优选尼龙 6、尼龙 66、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚苯硫醚等。

[0116] 选自聚酰胺和聚酯的树脂与树枝状聚酯的末端官能基具有反应性,可以发挥良好的效果,因此优选。

[0117] 关于热塑性树脂的熔融粘度,没有特别的限定,优选为 10 ~ 300Pa · s,更优选为 15 ~ 200Pa · s,进而特别优选为 20 ~ 100Pa · s。如果热塑性树脂的熔融粘度过低,则很难产生足够引起分散的树枝状聚酯的体积变化的剪切力,很难实现效果。另外,如果热塑性树脂的熔融粘度过高,则树脂中的分散变得不全,很难实现效果。另外,该熔融粘度是在热塑性树脂的熔点 +10℃ 的条件下,剪切速度 1000/s 的条件下,利用高化式流动试验仪测定的值。

[0118] 本发明的热塑性树脂组合物中的树枝状聚酯相对于热塑性树脂 100 重量份的配合量,优选为 0.01 ~ 99 重量份,更优选为 0.1 ~ 50 重量份、进一步优选为 0.5 ~ 20 重量份。配合量在上述范围内,可以显著获得本发明的效果,因此优选。

[0119] 本发明的热塑性树脂组合物,还可以进而含有耐冲击改良材料。耐冲击改良材料,只要能够通过和热塑性树脂熔融混炼来提高耐冲击性,就没有限定,可以列举出烯烃系树脂、丙烯酸类橡胶、硅氧烷系橡胶、氟系橡胶、聚氨酯系橡胶、聚酰胺弹性体、聚酯弹性体、和含有由这些橡胶质成分构成的至少 1 层和由与此不同的聚合物构成的 1 个以上的层的所谓芯壳型的多层结构体等。构成多层结构体的层的数目,可以是 2 层以上,也可以是 3 层以上或 4 层以上,但是优选在内部具有 1 层以上的橡胶层 (芯层) 的多层结构体。多层结构体的橡胶层以外的层的成分,只要是由具有热塑性的聚合物成分构成,就没有特别的限定,优选由比橡胶层的玻璃化转变温度高的聚合物成分构成。作为这样的聚合物,可以列举出含有不饱和羧酸烷基酯单元、不饱和羧酸单元、含有不饱和缩水甘油基的单元、不饱和二羧酸酐单元、脂肪族乙烯基单元、芳香族乙烯基单元、氰化乙烯基单元、马来酰亚胺单元、不饱和二羧酸单元的聚合物。

[0120] 作为耐冲击改良材料,其中优选使用烯烃系树脂。作为具体例,可以列举出,聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚 1- 丁烯、聚 1- 戊烯、聚甲基戊烯等的均聚物和共聚物、乙烯 / α - 烯烃共聚物、乙烯 / α , β - 不饱和羧酸酯共聚物、乙烯与乙烯醇酯的共聚物的水解物、

乙烯和 / 或丙烯与不饱和羧酸和 / 或不饱和羧酸酯的共聚物、共轭二烯与乙烯基芳香族烃的嵌段共聚物和该嵌段共聚物的氢化物等。其中, 优选乙烯 / α - 烯烃共聚物、乙烯 / α , β - 不饱和羧酸酯共聚物。

[0121] 本发明中所述的乙烯 / α - 烯烃共聚物, 是含有乙烯和碳原子数 3 ~ 20 的 α - 烯烃的至少 1 种的共聚物, 使用了碳数 3 ~ 12 的 α - 烯烃的共聚物从提高机械强度的观点出发, 是优选的。特别地, 从如后述那样进一步提高相溶性, 耐冲击性非常优异的观点出发, 优选为由选自不饱和羧酸或其衍生物的至少 1 种类的化合物改性的乙烯与碳数 3 ~ 12 的 α - 烯烃的共聚物。乙烯 / α - 烯烃系共聚物中的 α - 烯烃含量, 优选 1 ~ 30 摩尔%、更优选 2 ~ 25 摩尔%、进一步优选为 3 ~ 20 摩尔%。进而可以共聚 1,4- 己二烯、双环戊二烯、2,5- 降冰片二烯、5- 亚乙基降冰片烯、5- 乙基-2,5- 降冰片二烯、5-(1'- 丙烯基)-2- 降冰片烯等的非共轭二烯的至少 1 种。

[0122] 另外, 本发明中所述的乙烯 / α , β - 不饱和羧酸酯共聚物, 是乙烯与 α , β - 不饱和羧酸酯共聚合而获得的聚合物。作为 α , β - 不饱和羧酸酯, 可以列举出丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丁基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯等的 α , β - 不饱和羧酸的酯。作为乙烯 / α , β - 不饱和羧酸酯共聚物的具体例, 可以列举出乙烯 / 丙烯酸甲基酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸乙酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸丁酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸甲基酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸乙基酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸丁基酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸缩水甘油基酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸甲基酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸甲基酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物。其中, 优选使用乙烯 / 甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸甲基酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸甲基酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物。

[0123] 另外, 在本发明中, 烯烃系树脂可以用选自不饱和羧酸或其衍生物中的至少 1 种类的化合物改性后使用。通过使用这样改性后的聚烯烃系树脂, 具有相溶性进一步提高、耐冲击性非常优异的特征。作为改性剂, 优选不饱和二羧酸及作为其衍生物的酸酐, 特别优选马来酸或马来酸酐、或它们的酸酐。对将这些改性剂导入到烯烃系树脂中的方法, 没有特别限制, 可以使用使烯烃单体和改性剂共聚, 使用自由基引发剂作为改性剂来使聚烯烃系树脂接枝聚合等的方法。改性剂的导入量, 相对于烯烃系树脂的烯烃单体全体, 优选 0.001 ~ 40 摩尔%、更优选 0.01 ~ 35 摩尔%的范围内。

[0124] 本发明的热塑性树脂组合物的耐冲击改良材料的添加量, 相对于热塑性树脂 100 重量份, 优选 1 ~ 100 重量份。在添加量小于 1 重量份的情况下, 没有充分的耐冲击性提高效果。在添加量超过 100 重量份的情况下, 发生增稠, 成型加工性降低, 因此不优选。更优选的添加量为 5 ~ 80 重量份, 特别优选 10 ~ 70 重量份。

[0125] 在本发明的热塑性树脂组合物中, 为了赋予机械强度和其它特性, 还可以配合无机填充材料。也可以使用纤维状、板状、粉末状、粒状等的任一种无机填充材料。作为无机填充材料, 还可以使用纤维状填充材料和非纤维状填充材料的任一种。作为纤维状填充材料, 可以列举出玻璃纤维、碳纤维、钛酸钾晶须、氧化锌晶须、碳酸钙晶须、硅灰石晶须、硼酸铝晶须、芳族聚酰胺纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、石膏纤维、金属纤

维等。作为非纤维状填充材料,还可以使用滑石、硅灰石、沸石、绢云母、云母、高岭土、粘土、叶蜡石、膨润土、石棉、氧化铝硅酸盐等的硅酸盐、氧化硅、氧化镁、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铁等的金属化合物、碳酸钙、碳酸镁、白云石等的碳酸盐、硫酸钙、硫酸钡等的硫酸盐、玻璃珠、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅、磷酸钙、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝等的氢氧化物、玻璃片、玻璃粉、炭黑和二氧化硅、石墨等。另外,还可以使用蒙脱石、贝得石、囊脱石、皂石、锂蒙脱石、锌蒙脱石等的蒙脱石系粘土矿物,蛭石、埃洛石、水硬硅钙石(Kanemite)、ケニヤイト(kenyait)、磷酸锆、磷酸钛等的各种粘土矿物,Li型氟带云母、Na型氟带云母、Na型四硅氟云母、Li型四硅氟云母等的膨胀性云母为代表的层状硅酸盐。

[0126] 这些无机填充材料中,优选玻璃纤维、滑石、硅灰石、蒙脱石和合成云母等。特别优选使用机械强度提高效果大的玻璃纤维。另外,无机填充材料,还可以并用2种以上。

[0127] 玻璃纤维的种类只要是一般用于树脂的强化用,就没有特别限定,可以从例如长纤维类型、短纤维类型的短切股线、研磨纤维等中选择使用。另外,从弱碱性物的机械的强度优异的观点出发,玻璃纤维可以优选使用。玻璃纤维优选使用乙烯/乙酸乙烯基酯共聚物等的热塑性树脂、环氧系、聚氨酯系、丙烯酸类等的被覆或收束剂处理,特别优选使用环氧系收束剂处理。另外,玻璃纤维优选使用硅烷系、钛酸酯系等的偶联剂、其它表面处理剂处理,特别优选使用环氧硅烷系或氨基硅烷系的偶联剂。

[0128] 另外,还优选使用层间存在的交换性阳离子被有机镧离子交换了的层状硅酸盐。这里,作为有机镧离子可以举出铵离子、磷离子、铈离子等。其中,优选使用铵离子和磷离子,特别优选使用铵离子。作为铵离子,可以使用伯铵、仲铵、叔铵、季铵中的任何一种。作为伯铵离子可以举出,癸基铵、十二烷基铵、十八烷基铵、油基铵、苄基铵等。作为仲铵离子可以举出甲基十二烷基铵、甲基十八烷基铵等。作为叔铵离子可以举出二甲基十二烷基铵、二甲基十八烷基铵等。作为季铵离子可以举出苄基三甲基铵、苄基三乙基铵、苄基三丁基铵、苄基二甲基十二烷基铵、苄基二甲基十八烷基铵等苄基三烷基铵离子,三辛基甲基铵、三甲基辛基铵、三甲基十二烷基铵、三甲基十八烷基铵等烷基三甲基铵离子,二甲基二辛基铵、二甲基双十二烷基铵、二甲基双十八烷基铵等二甲基二烷基铵离子。另外,除这些以外,还可以举出由苯胺、对-苯二胺、 α -萘胺、对氨基二甲基苯胺、联苯胺、吡啶、哌啶、6-氨基己酸、11-氨基十一酸、12-氨基十二酸等衍生的铵离子等。这些铵离子中,优选由三辛基甲基铵、三甲基十八烷基铵、苄基二甲基十八烷基铵、12-氨基十二酸衍生的铵离子等。

[0129] 层间存在的交换性的阳离子被有机镧离子交换了的层状硅酸盐,可以通过使在层间具有交换性的阳离子的层状硅酸盐与有机镧离子用公知的方法反应来制造。具体来说,可以列举出在水、甲醇、乙醇等的极性溶剂中进行离子交换反应的方法或使液态或熔融的铵盐与层状硅酸盐直接反应的方法等。

[0130] 在无机填充材料为膨胀性层状硅酸盐的情况下,优选在作为基质的热塑性树脂中使层状硅酸盐以单层水平均一地分散。所谓单层水平地均一分散的状态,是指层状硅酸盐在单层~10层左右的状态下,不进行二次凝集地分散在基质树脂全体中。该状态可以通过从热塑性树脂组合物切削切片,用电子显微镜观察来确认。膨胀性层状硅酸盐的刚性的提高效果大,因此优选使用。

[0131] 无机填充材料的配合量,相对于热塑性树脂100重量份,优选为0.01~200重量份,更优选0.05~150重量份、特别优选0.1~100重量份。在无机填充材料为膨胀性层状

硅酸盐的情况下,优选的含有量相对于热塑性树脂 100 重量份,以无机灰分量计,在 0.01 ~ 30 重量份的范围内,更优选 0.05 ~ 15 重量份、特别优选 0.1 ~ 10 重量份的范围。如果含有量过少,则耐热性和刚性的改良效果降低,如果过多,则有时韧性降低。

[0132] 膨胀性层状硅酸盐的无机灰分量,可以通过取约 2g 的膨胀性层状硅酸盐,加入到坩锅中,用设定为 600℃ 的电炉烧成 2 小时,使其灰化,由烧成后的残留物的重量求出无机灰分量的方法来确定。另外,热塑性树脂组合物中的无机灰分量,可以通过取约 2g 热塑性树脂组合物,加入到坩锅中,用设定为 600℃ 的电炉烧成 3 小时,使其灰化,由烧成后的残留物的重量求出。

[0133] 进而,为了保持热稳定性,还可以在热塑性树脂组合物中含有选自酚系和磷类化合物中的 1 种以上的耐热剂。该耐热剂的配合量,从耐热改良效果的观点出发,相对于热塑性树脂 100 重量份,优选为 0.01 重量份以上,特别优选为 0.02 重量份以上。从成型时发生的气体成分的观点出发,配合量优选为 5 重量份以下,特别优选为 1 重量份以下。另外,合并使用酚系和磷类化合物时,特别是耐热性、热稳定性和流动性保持效果大,因此优选。

[0134] 作为酚系化合物,优选使用位阻酚系化合物,其中,优选使用 N、N' - 六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷等。

[0135] 作为磷类化合物,可以列举出双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯、双(2,4-二-枯基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4'-双亚苯基亚磷酸酯、二-硬脂基季戊四醇-二-亚磷酸酯、亚磷酸三苯基酯、3,5-二-丁基-4-羟基苄基磷酸酯二乙基酯等。其中,在热塑性树脂组合物的制造工序中,为了减少耐热剂挥发、分解,优选使用熔点高的化合物。

[0136] 本发明的热塑性树脂组合物中,可以进一步配合阻燃剂。所使用的阻燃剂只要是能够对本发明的热塑性组合物赋予阻燃性的物质,就没有特别限定。具体来说,可以列举出磷类阻燃剂、氮系阻燃剂、氢氧化镁、硅氧烷系阻燃剂等的不含卤素原子的非卤素系阻燃剂、溴系阻燃剂代表的卤素系阻燃剂。这些阻燃剂可以单独使用,也可以并用多个。

[0137] 本发明中的阻燃剂的添加量优选为 1 ~ 150 重量份,更优选 3 ~ 100 重量份、更优选 5 ~ 70 重量份、进一步优选为 5 ~ 50 重量份。添加量不小于 1 重量份的情况下,有阻燃性差的倾向。另外,在超过 150 重量份的情况下,流动性显著低下,有时阻燃性反而恶化。

[0138] 作为磷类阻燃剂,是含有磷元素的化合物,具体来说,可以列举出红磷、多磷酸铵、聚磷酸三聚氰胺等的多磷酸系化合物、芳香族磷酸酯系化合物、芳香族双磷酸酯系化合物等。

[0139] 作为氮系阻燃剂,可以列举出三嗪系化合物与氰脲酸或异氰脲酸的盐。作为特别优选的例子,可以列举出三聚氰胺、苯胍胺和乙酰胍胺与氰脲酸或异氰脲酸的盐。

[0140] 氢氧化镁可以使用市售的产品,对粒子径、比表面积、形状等没有特别的限定,优选粒子径为 0.1 ~ 20 μm 、比表面积为 3 ~ 75 m^2/g 、形状可以为球状、针状或小板状。可以对氢氧化镁进行表面处理,也可以不进行表面处理。作为表面处理法的例子,可以列举出利用硅烷偶联剂、阴离子表面活性剂、多价官能性有机酸、环氧树脂等热固化性树脂进行被覆形成等的处理法。

[0141] 作为本发明中使用的溴系阻燃剂,只要是在化学结构中含有溴的化合物,就没有特别限制,可以是通常公知的阻燃剂。优选使用例如亚乙基双(四溴邻苯二甲酰亚胺)、溴化环氧聚合物、溴化聚苯乙烯、交联溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚和溴化聚碳酸酯,最优选使用溴化聚苯乙烯、交联溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚和溴化聚碳酸酯。另外,通过与上述溴系阻燃剂并用,还优选添加用于协同地提高阻燃性的阻燃助剂,优选例如三氧化铋、五氧化铋等。阻燃助剂的配合量,从阻燃性改良效果的观点出发,相对于热塑性树脂 100 重量份,优选为 0.2 ~ 30 重量份。

[0142] 本发明的热塑性树脂组合物中,可以进而配合紫外线吸收剂(例如间苯二酚、水杨酸酯)、着色防止剂(亚磷酸盐、次磷酸盐等)、润滑剂和脱模剂(硬脂酸、褐煤酸及其金属盐等)、着色剂、导电剂或作为着色剂的炭黑、结晶核剂、增塑剂和抗静电剂等的通常的添加剂、或热塑性树脂以外的聚合物。

[0143] 作为本发明的热塑性树脂组合物的制造方法,优选通过熔融混炼来进行。熔融混炼可以使用公知的方法。可以使用例如班伯里混炼机、橡胶辊机、捏合机、单螺杆或双螺杆挤出机等,在热塑性树脂的熔融温度以上进行熔融混炼,获得树脂组合物。其中,优选使用双螺杆挤出机。

[0144] 作为混炼方法,可以使用下述方法的任一种,所述方法是 1) 将热塑性树脂、树枝状聚酯、作为任意成分的无机填充材料及其它的添加剂一起混炼的方法、2) 首先制作在热塑性树脂中以高浓度含有其它添加剂的热塑性树脂组合物(母料片粒),然后按照形成规定的浓度那样,添加液态热塑性树脂、树枝状聚酯、作为任意成分的无机填充材料和剩余的添加剂的方法(母料片粒法)、3) 将热塑性树脂、树枝状聚酯及其它的添加剂的一部分混炼,然后添加剩余的热塑性树脂、树枝状聚酯、作为任意成分的无机填充材料和剩余的添加剂的分割添加法等。

[0145] 这样获得的本发明的热塑性树脂组合物,热塑性树脂与树枝状聚酯的分散状态良好,可以不降低热塑性树脂的特性地,对热塑性树脂赋予薄壁流动性、刚性、气体阻挡性等的特性。

[0146] 本发明的热塑性树脂组合物,能够利用通常的注射成型、挤出成型、压制成型等的成型方法,加工成具有优异的表面外观(色调)和机械性质的成型品、片材、管、膜、纤维等。其中,可以用于汽车部件等的大型注射成型品、具有 0.01 ~ 1.0mm 的厚度的薄壁部的巨大注射成型品、具有气体阻挡性的燃料罐等。

[0147] 这样获得的热塑性树脂组合物,可以用作电气·电子部件、家庭·办公电气制品部件、建筑部件、水产相关部件、土木相关部件、汽车用发动机舱内部件、汽车用内装部件、汽车用外装部件、各种汽车用连接器、机械部件、农业部件、卫生用品、医疗用品、容器·包装、衣料、内部用品等,特别可以用作汽车用内装部件、汽车用外装部件和汽车用连接器。

[0148] 具体来说,作为电·电子部件的例子,可以列举出,继电器壳、绕线管、光传感器底盘、发动机箱、笔记本电脑壳和内部部件等。作为家庭·办公电气制品部件的例子,可以列举出,VTR 部件、电视机部件、照明部件、冰箱部件、熨斗部件等。作为建筑部件,可以列举出框架推拉门滑轮、百叶窗窗帘部件、配管接头、窗帘杆(curtain liners)等。作为水产相关部件,可以列举出钓鱼线、鱼网、海藻养殖网、钩饵袋等。作为土木相关部件,可以列举出植被网、植被垫、防草袋、防草网、保养板、斜面保护片等。作为汽车用发动机舱内部件,可以列

举出空气流量计、空气泵、各种壳体、各种管、各种罐等。作为汽车用内装部件,可以列举出扭矩控制杆、安全带部件、电阻器叶片托板(resister blades)、洗涤器杠杆等。作为汽车用外装部件,可以列举出车顶行李架、翼子板、缓冲器、门反光镜锁紧片、门把手等。作为各种汽车用连接器,可以列举出线束连接器、SMJ 连接器、PCB 连接器、车门索环连接器等。

[0149] 本发明的热塑性树脂组合物及其形成的成型品,能够再循环利用。例如树脂组合物及其形成的成型品粉碎、优选形成粉末状后、根据需要配合添加剂而获得的树脂组合物,还可以与本发明的树脂组合物同样使用,形成成型品。

[0150] 实施例

[0151] 以下根据实施例来进一步详述本发明,但是本发明不仅限于下述实施例。

[0152] 实施例 1

[0153] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 66.3g(0.48 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 8.38g(0.045 摩尔)、对苯二甲酸 7.48g(0.045 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 14.41g(0.075 摩尔)和乙酸酐 62.48g(酚式羟基合计的 1.00 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃ 反应 2 小时。然后加入均苯三酸 31.52g(0.15 摩尔),升温至 260℃,搅拌 3 小时,在理论馏出量的 91% 的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中。

[0154] 对所获得的树枝状聚酯(A-1)进行核磁共振波谱分析,结果相对于均苯三酸残基,对氧基苯甲酸酯(p-dioxybenzoate)单元的含量 p 为 2.66、4,4'-二氧联苯单元和环氧乙烷单元的含量 q 为 0.66、对苯二甲酸酯单元的含量 r 为 0.66, $p+q+r=4$ 。末端以羧酸与乙酰基的比率为 64:36 存在。

[0155] 另外,支化度是算出均苯三酸的三个官能基都反应的部分的比例。

[0156] 核磁共振波谱是将样品溶解在五氟苯酚 50% : 氘代氯仿 50% 混合溶剂中,在 40℃ 测定,进行质子核的核磁共振波谱分析。检测对氧基苯甲酸酯单元来源的 7.44ppm 和 8.16ppm 的峰、4,4'-二氧联苯单元来源的 7.04ppm、7.70ppm 的峰、对苯二甲酸酯单元来源的 8.31ppm 的峰、环氧乙烷单元来源的 4.75ppm 的峰、均苯三酸来源的 9.25ppm 的峰。根据各峰的面积强度比,算出各结构单元的含有比率,小数点后 3 位四舍五入。根据枝结构部分 P、Q 和 R 来源的峰面积强度与有机残基 B 来源的峰面积强度的比,算出含量 p、q、r 和支化点 B 的含有量。另外,根据均苯三酸的 3 个质子峰位移,判断羧酸的反应的有无,算出支化度,小数点后 3 位四舍五入。

[0157] 所获得的树枝状聚酯的熔点 T_m 为 185℃、液晶化开始温度为 159℃,数均分子量为 2300。使用高化式流动试验仪,在温度 189℃、剪切速度 100/s 测定的熔融粘度为 12Pa·s。

[0158] 另外,熔点(T_m),是将树枝状聚酯在差示量热测定中,在从室温、以 20℃ / 分钟的升温条件下测定时观测的吸热峰温度(T_{m1})的观测后、在 $T_{m1}+20^\circ\text{C}$ 的温度保持 5 分钟,在 20℃ / 分钟的降温条件暂时冷却到室温,再次以 20℃ / 分钟的升温条件下测定时观测的吸热峰温度(T_m)。

[0159] 液晶化开始温度是利用剪切应力加热装置(CSS-450),以剪切速度 1.0(1/秒)、升温速度 5.0℃ / 分钟、物镜 60 倍下测定,视野全体开始流动的温度。

[0160] 另外,分子量,通过使用可溶解树枝状聚酯的溶剂五氟苯酚,利用 GPC-LS(凝胶渗透色谱-光散射)法测定,求出数均分子量。

[0161] 对所获得的树枝状聚酯进行 (1) ~ (3) 的评价。结果示于表 2。

[0162] (1) 剪切响应性 (response under shear)

[0163] 使用高化式流动试验仪,评价在液晶化开始温度 +30℃、在剪切速度 100/s 下测定的熔融粘度 (η_{100}) 和在剪切速度 1000/s 下测定的熔融粘度 (η_{1000}) 的比 (η_{100}/η_{1000})。剪切响应性越大,越富有液晶性,溢料越少,能够在低压下成型。

[0164] (2) 刚性

[0165] 使用ファナック 30 α -C 注射成型机,将树枝状聚酯在液晶化开始温度 +30℃在恒定速度恒定压力下进行成型,获得厚度 1mm \times 宽度 6.2mm \times 长度 40mm 的试验片。对所获得的试验片,使用动态粘弹性测定装置 (Vibron),利用双弯曲 (twin bending) 试验 (频率 1Hz) 法,测定 25℃下的储存弹性模量。

[0166] 另外,对各向异性,从使用上述成型机同样成型的厚度 1mm \times 40mm 四方的角板,测定沿流动方向切出的厚度 1mm \times 宽度 6.2mm \times 长度 40mm 的试验片和沿直角方向切出的厚度 1mm \times 宽度 6.2mm \times 长度 40mm 的试验片的储存弹性模量,评价其比例。

[0167] (3) 气体阻挡性

[0168] 使用上述成型机同样成型的厚度 1mm \times 60mm 四方的角板的气体阻挡性,根据 JISK7126A 法 (差压法),使用 GTR-10 (ヤナコ分析工业制),在 35℃测定。作为气体,使用氢气。

[0169] 实施例 2

[0170] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 58.01g (0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 23.46g (0.126 摩尔)、氢醌 5.95g (0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g (0.117 摩尔)、间苯二甲酸 (0.063 摩尔)、乙酸酐 79.63g (酚式羟基合计的 1.00 当量) 和均苯三酸 31.52g (0.15 摩尔),除此之外,与实施例 1 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0171] 实施例 3

[0172] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 58.01g (0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 65.36g (0.351 摩尔)、氢醌 5.95g (0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g (0.117 摩尔)、间苯二甲酸 (0.063 摩尔)、乙酸酐 83.61g (酚式羟基合计的 1.05 当量) 和均苯三酸 31.52g (0.15 摩尔),除此之外,与实施例 1 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0173] 实施例 4

[0174] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 58.01g (0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 70.95g (0.381 摩尔)、氢醌 5.95g (0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g (0.117 摩尔)、间苯二甲酸 (0.063 摩尔)、乙酸酐 75.65g (酚式羟基合计的 0.95 当量) 和均苯三酸 31.52g (0.15 摩尔),除此之外,与实施例 1 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0175] 实施例 5

[0176] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 60.50g (0.44 摩尔)、6-羟基-2-萘甲酸 30.49g (0.162 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 18.62g (0.10 摩尔)、乙酸酐 61.25g (酚式羟基合计的 1.00 当量) 和均苯三酸 31.52g (0.176 摩尔),除此之外,与实施例 1 同样操作,获得树枝

状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0177] 实施例 6

[0178] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 58.01g(0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 23.46g(0.126 摩尔)、氢醌 5.95g(0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g(0.117 摩尔)、间苯二甲酸(0.063 摩尔)和乙酸酐 79.63g(酚式羟基合计的 1.00 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 2 小时。然后加入均苯三酸 31.52g(0.15 摩尔),升温至 260℃,搅拌 3 小时,进而减压到 26600Pa。在理论馏出量的 93%的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0179] 实施例 7

[0180] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 58.01g(0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 23.46g(0.126 摩尔)、氢醌 5.95g(0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g(0.117 摩尔)、间苯二甲酸(0.063 摩尔)和乙酸酐 79.63g(酚式羟基合计的 1.00 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 2 小时。然后加入均苯三酸 31.52g(0.15 摩尔),升温至 260℃,搅拌 3 小时,进而减压至 13300Pa。在理论馏出量的 96%的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0181] 实施例 8

[0182] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 58.01g(0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 23.46g(0.126 摩尔)、氢醌 5.95g(0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g(0.117 摩尔)、间苯二甲酸(0.063 摩尔)、乙酸酐 79.63g(酚式羟基合计的 1.00 当量)和均苯三酸 15.13g(0.072 摩尔),除此之外,与实施例 1 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0183] 实施例 9

[0184] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 58.01g(0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 23.46g(0.126 摩尔)、氢醌 5.95g(0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g(0.117 摩尔)、间苯二甲酸(0.063 摩尔)和乙酸酐 79.63g(酚式羟基合计的 1.00 当量),代替均苯三酸,而使用 α -二羟基苯甲酸 23.12g(0.15 摩尔),除此之外,与实施例 1 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0185] 实施例 10

[0186] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 58.01g(0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 65.368g(0.351 摩尔)、氢醌 5.95g(0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g(0.117 摩尔)、间苯二甲酸(0.063 摩尔)、均苯三酸 31.52g(0.15 摩尔)和乙酸酐 83.61g(酚式羟基合计的 1.05 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 2 小时。然后升温至 280℃,搅拌 3 小时,在理论馏出量的 91%的乙酸馏出后,添加苯甲酸 12.2g(0.100 摩尔;相对于理论乙酰氧基末端,为 1.000 倍),在乙酸 100%馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0187] 实施例 11

[0188] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 66.30g(0.48 摩

尔)、4,4'-二羟基联苯 8.38g(0.045 摩尔)、对苯二甲酸 7.48g(0.045 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 14.40g(0.075 摩尔)、 α -二羟基苯甲酸 42.72g(0.28 摩尔)和乙酸酐 78.26g(酚式羟基合计的 1.08 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 2 小时。然后升温至 260℃,搅拌 3 小时,理论馏出量的 91%的乙酸馏出后,添加苯甲酸 25.6g(0.21 摩尔;相对于理论乙酰氧基末端,为 1.000 倍),在乙酸 100%馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0189] 比较例 1

[0190] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 66.3g(0.48 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 8.38g(0.045 摩尔)、对苯二甲酸 7.48g(0.045 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 14.41g(0.075 摩尔)和乙酸酐 62.48g(酚式羟基合计的 1.00 当量),不添加均苯三酸,除此之外,与实施例 1 同样操作,获得聚酯(B-1)。对所获得的聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0191] 比较例 2

[0192] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 66.3g(0.48 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 8.38g(0.045 摩尔)、对苯二甲酸 7.48g(0.045 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 14.41g(0.075 摩尔)、乙酸酐 62.48g(酚式羟基合计的 1.00 当量)和均苯三酸 6.62g(0.032 摩尔),除此之外,与实施例 1 同样操作,获得树枝状聚酯(B-2)。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 1、表 2。

[0193]

表 1

	树枝 状聚酯	支化点 B 含有量 (摩尔 %)	P	q	r	p+q+r	末端羧酸/ 乙酰基比	支化度		分子量
								3		
实施例 1	A-1	20	2.66	0.66	0.20	4	64 / 36	0.68		2300
实施例 2	A-2	20	2.14	0.92	0.92	4	73 / 27	0.65		2100
实施例 3	A-3	20	1.68	1.60	0.72	4	50 / 50	0.67		3600
实施例 4	A-4	20	1.62	1.68	0.70	4	49 / 51 ^{*1}	0.68		2800
实施例 5	A-5	20	3.42	0.58	0	4	61 / 39 ^{*1}	0.67		2100
实施例 6	A-6	20	2.14	0.92	0.92	4	61 / 39	0.68		4400
实施例 7	A-7	20	2.14	0.92	0.92	4	61 / 39	0.65		9500
实施例 8	A-8	10	4.84	2.08	2.08	9	56 / 44	0.70		4500
实施例 9	A-9	20	2.14	0.92	0.92	4	46 / 54	0.66		2000
实施例 10	A-10	20	1.68	1.60	0.72	4	50 / 50 ^{*2}	0.64		3700
实施例 11	A-11	30	1.32	0.33	0.33	2	50 / 50 ^{*2}	0.64		3500
比较例 1	B-1	-	-	-	-	-	-	-		2200
比较例 2	B-2	5	12.66	3.17	3.17	19	54 / 46	0.75		2200

*1 羟基

*2 苯甲酸封端

[0194]

表 2

	树枝状聚酯	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	液晶化开 始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熔融粘度		剪切响 应性	储存弹性模量 (GPa)	各向异性 (MD/TD)	氢气阻挡性 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot$ cmHg)
				粘度 (Pa·s)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)				
实施例 1	A-1	185	159	12	189	25	4.5	1.1	1.8
实施例 2	A-2	186	159	13	189	23	5.8	1.0	1.6
实施例 3	A-3	192	167	20	197	32	6.4	1.1	1.5
实施例 4	A-4	188	157	16	187	24	5.6	1.1	1.7
实施例 5	A-5	168	145	12	175	16	2.0	1.3	2.2
实施例 6	A-6	225	197	24	227	35	6.6	1.1	1.4
实施例 7	A-7	256	228	38	258	41	7.2	1.0	1.3
实施例 8	A-8	208	189	15	219	15	3.5	1.4	1.8
实施例 9	A-9	176	152	15	182	18	2.9	1.3	2.0
实施例 10	A-10	189	164	8	194	33	6.2	1.1	1.5
实施例 11	A-11	182	152	7	192	29	6.0	1.1	1.6
比较例 1	B-1	264	232	8	262	8	1.2	4.5	4.5
比较例 2	B-2	232	215	9	245	10	1.3	3.8	4.2

[0195] 如表 1、表 2 表明的那样,本发明的树枝状聚酯,利用其特异的树枝状结构,显示优异的液晶性。另外,由于剪切响应性优异,因此能够低压高速成型,不易发生溢料。进而,由

于容易利用剪切而配向,因此即使利用压制成型,也可以高弹性模量化,所获得的成型品高度压紧 (packed),因此气体阻挡性优异。另外,尽管显示液晶性,但是所获得的成型品的各向异性小。

[0196] (参考例) 热塑性树脂

[0197] C-1 尼龙 6(N6) 东丽制“アミラン”CM1010(熔点 225℃)、C-2 尼龙 66(N66) 东丽制“アミラン”CM3001-N(熔点 262℃)、C-3 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 东丽制“トレコン”1100S(特性粘度 0.89dl/g、熔点 223℃)

[0198] C-4 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 东丽制 T-704(特性粘度 1.20dl/g、熔点 260℃)

[0199] C-5 聚苯硫醚 (PPS) 东丽制 M2100(熔点 283℃)

[0200] C-6 聚乳酸 (PLA) 三井化学社制 LACEA H-100(熔点 168℃)

[0201] C-7 改性聚苯醚 (改性 PPE) GE 社制ノリル GTX6011(加工温度 280℃)

[0202] C-8 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲基酯 / 戊二酸酐单元的共聚物 (加工温度 260℃)

[0203] 在容量 20 升的具有 Baffle 和 Pfaudler 型搅拌桨的不锈钢制高压釜中,供给在离子交换水 165 重量份中溶解有聚乙烯醇系悬浮剂 (クラレ (株) 制“ポバール PVA-117”) 0.1 重量份的溶液,在 400rpm 下一边搅拌,一边以流量 10 升 / 分钟的氮气体在体系内吹泡 15 分钟。此时的水溶液的溶存氧浓度为 2.5ppm。然后,将氮气体以 5 升 / 分钟的流量流动,将反应体系一边搅拌,一边添加下述混合物质,升温至 65℃。

[0204] 甲基丙烯酸 :30 重量份

[0205] 甲基丙烯酸甲基酯 :70 重量份

[0206] t-十二烷基硫醇 :0.4 重量份

[0207] 月桂基过氧化物 :0.3 重量份

[0208] 然后,将内温到达 65℃ 的时刻作为聚合开始时间,将内温在 65℃ 保持 210 分钟,然后升温至 85℃,将内温在 85℃ 保持 60 分钟,结束聚合。然后冷却反应体系,进行聚合物的分离、洗涤和干燥,获得珠状的丙烯酸树脂前体。该丙烯酸树脂前体的聚合率为 98%,质量平均分子量为 13 万。

[0209] 在所获得的丙烯酸树脂前体 100 重量份中,配合乙酸锂 0.2 重量份作为催化剂,将其供给到直径 38mm 的双螺杆・单螺杆复合型连续混炼挤出机 HTM38 (CTE 社制、L/D = 47.5、排气口部 2 处)。从料斗部以 10 升 / 分钟的流量吹入氮气,螺杆旋转数 75rpm、原料供给量 10kg/h、在圆筒温度 290℃ 进行分子内环化反应,获得片粒状的甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲基酯 / 戊二酸酐单元的共聚物。该共聚物中的戊二酸酐单元为 32 重量%、甲基丙烯酸甲基酯单元为 65 重量%、甲基丙烯酸单元为 3 重量%。

[0210] C-9 丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (ABS) 东丽制 T-100 (加工温度 220℃)

[0211] C-10 聚碳酸酯树脂 (PC) 出光石油化学社制タフロン A1900 (加工温度 300℃)

[0212] 实施例 12 ~ 35、比较例 3 ~ 15

[0213] 使用东芝机械制 TEM35B 型双螺杆挤出机,将热塑性树脂 (C-1 ~ C-10)、实施例 1 ~ 9 获得的树枝状聚酯 (A-1 ~ A-11) 或比较例 1、2 中获得的聚酯 (B-1、B-2) 按照表 3、表 4 所示的配合比,进行干混,从料斗投入。另一方面,将无机填充材料 (GF :D-1 日本电气硝子制 ECS03T747H (直径 10.5 μm)、D-2 日东纺织制 CS3J948 (直径 10 μm)、D-3 日本电气硝子制 T-289 (直径 13 μm)、D-4 日本电气硝子制 T-249 (直径 13 μm)),按照表 3、表 4 所示

的配合比,从侧进料器投入,在热塑性树脂的熔点+10℃(C-7在280℃进行,C-8在260℃进行,C-9在220℃进行,C-10在300℃进行)熔融混炼,获得热塑性树脂组合物的片粒。

[0214] 将所获得的片粒进行热风干燥后、供给于ファナック α 30C 注射成型机(ファナック(株)制),按照下述(4)~(6),成型为各试验片,进行热塑性树脂组合物的评价。

[0215] (4) 薄壁流动性

[0216] 将注射成型时的树脂温度设定为与混炼时相同的温度,将注射速度设定为300mm/s、注射压力设定为50MPa,使模具温度为80℃,使用150mm长度×3.2mm宽度×0.3mm厚的棒流动试验片模具,测定保压压力0下的棒流动长度。

[0217] (5) 储存弹性模量

[0218] 将注射成型时的树脂温度设定为与混炼时相同的温度,将注射速度设定为300mm/s、注射压力设定为下限压+1MPa,模具温度为80℃,使用ASTM1号哑铃试验片。使用动态粘性测定装置(Vibron),利用双弯曲试验(频率1Hz)法,测定在25℃下的储存弹性模量。

[0219] (6) 气体阻挡性

[0220] 将注射成型时的树脂温度设定为与混炼时相同的温度,将注射速度设定为300mm/s、注射压力设定为下限压+1MPa,模具温度为80℃,成型为1mm厚×40mm四方的角板试验片。依据JISK7126A法(差压法),使用GTR-10(ヤナコ分析工业制),在35℃测定。作为气体,使用氢气。

[0221]

表 3

	热塑性树脂 (重量份)	树枝状聚酯 (重量份)	GF (重量份)	薄壁流动性 (mm)	储存弹性模量 (GPa)	氢气阻挡性 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)
实施例 12	C-1(100)	A-1(1)	D-1(50)	109	9.4	2.0
实施例 13	C-1(100)	A-1(3)	D-1(50)	101	10.1	1.9
实施例 14	C-1(100)	A-2(3)	D-1(50)	121	10.4	1.8
实施例 15	C-1(100)	A-3(3)	D-1(50)	105	9.8	1.9
实施例 16	C-1(100)	A-5(3)	D-1(50)	85	9.2	2.4
实施例 17	C-1(100)	A-5(10)	D-1(50)	115	10.1	2.0
实施例 18	C-1(100)	A-5(35)	D-1(50)	138	13.7	2.0
实施例 19	C-1(100)	A-5(70)	D-4(50)	150<	16.5	2.1
实施例 20	C-2(100)	A-5(3)	D-3(50)	92	9.3	2.5
实施例 21	C-3(100)	A-5(3)	D-2(50)	68	9.0	2.3
实施例 22	C-1(100)	A-7(3)	D-1(50)	138	10.8	1.8
实施例 23	C-1(100)	A-8(3)	D-1(50)	78	9.2	2.2
实施例 24	C-1(100)	A-9(3)	D-1(50)	86	9.6	2.2
实施例 25	C-1(100)	A-1(3)	-	70	3.8	3.4
实施例 26	C-1(100)	A-10(1)	D-1(50)	118	9.4	1.9
实施例 27	C-3(100)	A-10(1)	D-2(50)	90	9.2	2.3
实施例 28	C-4(100)	A-10(1)	-	16	3.0	2.0
实施例 29	C-5(100)	A-10(1)	D-1(50)	35	10.3	4.0
实施例 30	C-6(100)	A-10(1)	D-2(50)	42	6.7	2.2
实施例 31	C-7(100)	A-10(1)	-	52	2.1	3.8
实施例 32	C-8(100)	A-5(1)	-	25	3.7	5.2
实施例 33	C-9(100)	A-10(1)	-	53	2.4	4.6
实施例 34	C-10(100)	A-10(3)	-	85	2.9	3.2
实施例 35	C-4(100)	A-11(1)	-	32	3.1	1.9

[0222]

表 4

	热塑性树脂 (重量份)	树枝状聚酯 (重量份)	GF (重量份)	薄壁流动性 (mm)	储存弹性模量 (GPa)	氢气阻挡性 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)
比较例 3	C-1(100)	-	-	58	3.0	4.5
比较例 4	C-1(100)	-	D-4(50)	38	8.5	2.6
比较例 5	C-2(100)	-	D-3(50)	48	8.7	2.9
比较例 6	C-3(100)	-	D-2(50)	35	8.8	2.5
比较例 7	C-1(100)	B-1(3)	D-1(50)	48	8.8	3.2
比较例 8	C-1(100)	B-2(3)	D-1(50)	51	8.9	2.6
比较例 9	C-4(100)	-	-	10	2.9	2.2
比较例 10	C-5(100)	-	D-1(50)	22	10.0	6.4
比较例 11	C-6(100)	-	D-2(50)	35	6.5	2.4
比较例 12	C-7(100)	-	-	38	1.9	5.5
比较例 13	C-8(100)	-	-	18	3.5	6.8
比较例 14	C-9(100)	-	-	49	2.2	5.0
比较例 15	C-10(100)	-	-	35	2.3	5.8

[0223] 如表 3、表 4 表明的那样,配合了本发明的树枝状聚酯的热塑性树脂组合物的薄壁流动性优异,能够在低压下成型,因此不易发生溢料。另外,与配合分枝少的聚酯的组合物比较,可知刚性和气体阻挡性提高。另外可知,通过封端来控制反应性,还可以调节对多种树脂的效果。

[0224] 实施例 36

[0225] 将实施例 26 中获得的热塑性树脂组合物和比较例 9 中获得的热塑性树脂组合物,利用具备具有填砂组件的双螺杆挤出机和纺出装置的纺丝器,改变组件和喷丝头的温度,进行纺丝,评价组件压变为 100MPa 的温度。实施例 26 的热塑性树脂组合物,组件压变为 100MPa 的温度为 282℃;比较例 9 的热塑性树脂组合物,组件压变为 100MPa 的温度为 310℃。明确可知,本发明的热塑性树脂组合物的粘度低,加工性优异。

[0226] 实施例 37

[0227] 将实施例 26 中获得的热塑性树脂组合物和比较例 9 中获得的热塑性树脂组合物供给到下述制膜装置,所述制膜装置是齿轮泵和 $15\mu\text{m}\phi$ 的聚合物过滤器通过利用模板连接的均一粗度的配管被连接于具有排气口机构的日本制钢所制 TEX30 型双螺杆挤出机,并且进而连接 T-模头的制膜装置。螺杆旋转数为 150rpm,打开排气口,同时用齿轮泵按照使供给量一定那样,从设置有模唇开度 0.5mm 的滞留部的 T 模头吐出熔融了的热塑性树脂组合物,制作膜,同时评价此时的 T 模头内压。作为温度,在全部部位都在 290℃ 进行。实施例 26 的热塑性树脂组合物的 T 模头内压为 65MPa,比较例 9 的热塑性树脂组合物的 T 模头内压为 142MPa。明确可知,本发明的热塑性树脂组合物的加工性优异。

[0228] 实施例 38

[0229] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 77.4g(0.56 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 9.78g(0.053 摩尔)、对苯二甲酸 8.72g(0.053 摩尔)、没食子酸 32.0g(0.19 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 16.81g(0.088 摩尔)和乙酸酐 125.51g(酚式羟基合计的 1.00 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃ 反应 2 小时后、升温至 280℃,搅拌 3 小时,理论馏出量的 70% 的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中。

[0230] 对所获得的树枝状聚酯(A-12)进行核磁共振波谱分析,结果相对于没食子酸残基,对氧基苯甲酸酯单元的含量 p 为 1.66、4,4'-二氧联苯单元与环氧乙烷单元的含量 q 为 0.42、对苯二甲酸酯单元的含量 r 为 0.42, $p+q+r = 2.50$ 。末端是乙酰基。支化度是算出 4 个官能基反应的部分和 3 个反应的部分的比例。

[0231] 所获得的树枝状聚酯的熔点 T_m 为 175℃、液晶化开始温度为 135℃,数均分子量为 2000。使用高化式流动试验仪,在温度 187℃、剪切速度 100/s 测定的熔融粘度为 11Pa·s。

[0232] 对所获得的树枝状聚酯进行上述 (1) ~ (3) 的评价。结果示于表 6。

[0233] 实施例 39

[0234] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 58.01g(0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 23.46g(0.126 摩尔)、氢醌 5.95g(0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g(0.117 摩尔)、间苯二甲酸(0.063 摩尔)、没食子酸 33.17g(0.195 摩尔)和乙酸酐 139.35g(酚式羟基合计的 1.00 当量),除此之外,与实施例 38 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 5、表 6。

[0235] 实施例 40

[0236] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 60.50g(0.44 摩尔)、6-羟基-2-萘甲酸 30.49g(0.162 摩尔)、没食子酸 25.52g(0.15 摩尔)和乙酸酐 107.20g(酚式羟基合计的 1.00 当量),除此之外,与实施例 38 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 5、表 6。

[0237] 实施例 41

[0238] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 77.4g(0.56 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 9.78g(0.053 摩尔)、对苯二甲酸 8.72g(0.053 摩尔)、没食子酸 32.0g(0.19 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 16.81g(0.088 摩尔)和乙酸酐 125.51g(酚式羟基合计的 1.00 当量),进行反应直至理论馏出量的 75%的乙酸馏出,除此之外,与实施例 38 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 5、表 6。

[0239] 实施例 42

[0240] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 77.4g(0.56 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 9.78g(0.053 摩尔)、对苯二甲酸 8.72g(0.053 摩尔)、没食子酸 32.0g(0.19 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 16.81g(0.088 摩尔)和乙酸酐 125.51g(酚式羟基合计的 1.00 当量),进行反应直至理论馏出量的 80%的乙酸馏出为止,除此之外,与实施例 38 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 5、表 6。

[0241] 实施例 43

[0242] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 77.4g(0.56 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 9.78g(0.053 摩尔)、对苯二甲酸 8.72g(0.053 摩尔)、没食子酸 8.00g(0.047 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 16.81g(0.088 摩尔)和乙酸酐 125.51g(酚式羟基合计的 1.00 当量),除此之外,与实施例 38 同样操作,获得树枝状聚酯。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 5、表 6。

[0243] 实施例 44

[0244] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 77.4g(0.56 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 9.78g(0.053 摩尔)、对苯二甲酸 8.72g(0.053 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 16.81g(0.088 摩尔)和乙酸酐 67.89g(酚式羟基合计的 1.00 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 2 小时。然后加入 1,4,5,8-萘四甲酸 57.24g(0.188 摩尔),升温至 280℃,搅拌 3 小时,在理论馏出量的 70%的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 5、表 6。

[0245] 实施例 45

[0246] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 77.4g(0.56 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 9.78g(0.053 摩尔)、对苯二甲酸 8.72g(0.053 摩尔)、没食子酸 32.0g(0.19 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 16.81g(0.088 摩尔)和乙酸酐 125.51g(酚式羟基合计的 1.00 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 2 小时。然后升温至 280℃,搅拌 3 小时,在理论馏出量的 70%的乙酸馏出后,添加苯甲酸 33.25g(0.27 摩尔;相对于理论乙酰氧基末端,为 1.000 倍)。在乙酸 100%馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 5、表 6。

[0247] 比较例 16

[0248] 将原料单体改变为对羟基苯甲酸 77.4g(0.56 摩尔)、4,4'-二羟基联苯

9.78g(0.053 摩尔)、对苯二甲酸 8.72g(0.053 摩尔)、没食子酸 3.41g(0.020 摩尔)、特性粘度约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 16.81g(0.088 摩尔)和乙酸酐 125.51g(酚式羟基合计的 1.00 当量),除此之外,与实施例 38 同样操作,获得树枝状聚酯(B-3)。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 5、表 6。

[0249]

表 5

	树枝状聚酯	支化点 B 含量 (摩尔 %)	p	q	r	p+q+r	末端羧酸/ 乙酰基比	支化度		数均分子量
								4	3	
实施例 38	A-12	20	2.66	0.67	0.67	4	0/100	0.20	0.55	2000
实施例 39	A-13	20	2.14	0.93	0.93	4	0/100	0.25	0.50	2100
实施例 40	A-14	20	4	-	-	4	0/100	0.27	0.45	2300
实施例 41	A-15	20	2.66	0.67	0.67	4	0/100	0.25	0.47	3500
实施例 42	A-16	20	2.66	0.67	0.67	4	0/100	0.27	0.45	5100
实施例 43	A-17	6	10.66	2.67	2.67	16	0/100	0.24	0.48	3300
实施例 44	A-18	20	2.66	0.67	0.67	4	0/100	0.20	0.55	2900
实施例 45	A-19	20	2.66	0.67	0.67	4	0/100*	0.22	0.53	3100
比较例 1	B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	2200
比较例 16	B-3	2.5	26.64	6.68	6.68	40	0/100	0.21	0.51	3000

*苯甲酸封端

[0250]

表 6

	树枝状聚酯	熔点 (°C)	液晶化开 始温度 (°C)	熔融粘度		剪切响 应性	储存弹性模量 (GPa)	各向异性 (MD/TD)	氢气阻挡性 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot$ cmHg)
				粘度 (Pa·s)	温度 (°C)				
实施例 38	A-12	175	135	11	187	30	4.1	1.1	1.7
实施例 39	A-13	170	135	11	180	27	4.4	1.0	1.5
实施例 40	A-14	173	140	12	185	19	2.0	1.1	2.4
实施例 41	A-15	190	162	15	200	34	4.8	1.1	1.5
实施例 42	A-16	220	191	20	235	39	5.8	1.3	1.3
实施例 43	A-17	205	173	14	215	16	3.0	1.5	1.4
实施例 44	A-18	181	147	12	190	27	3.9	1.1	1.3
实施例 45	A-19	177	138	12	188	33	5.0	1.2	1.6
比较例 1	B-1	264	232	8	262	8	1.2	4.5	4.8
比较例 16	B-3	231	201	11	240	11	1.5	3.3	3.9

[0251] 如表 5、表 6 表明的那样,本发明的树枝状聚酯,利用其特异的树枝状结构,显示优异的液晶性。另外,剪切响应性优异,因此能够低压高速成型,不易发生溢料。进而,由于

通过剪切容易配向,因此即使压制成型,也高弹性模量化,获得的成型品高度压紧 (highly packed),因此气体阻挡性优异。另外,尽管显示液晶性,但是所获得的成型品的各向异性小。

[0252] 实施例 46 ~ 67、比较例 17 ~ 29

[0253] 使用东芝机械制 TEM35B 型双螺杆挤出机,将热塑性树脂 (C-1 ~ C-10) 和实施例 38 ~ 45 中获得的树枝状聚酯 (A-12 ~ A-19) 或比较例 1、16 中获得的聚酯 (B-1、B-3),按照表 7 或表 8 所示的配合比进行干混,从料斗投入。另一方面,将无机填充材料 (GF :D-1 日本电气硝子制 ECS03T747H (直径 10.5 μm)、D-2 日东纺织制 CS3J948 (直径 10 μm)、D-3 日本电气硝子制 T-289 (直径 13 μm)、D-4 日本电气硝子制 T-249 (直径 13 μm)) 按照表 7 或表 8 所示的配合比,从侧进料器投入,在热塑性树脂的熔点 +10°C (C-7 在 280°C 进行, C-8 在 260°C 进行, C-9 在 220°C 进行, C-10 在 300°C 进行) 熔融混炼,获得塑性树脂组合物的片粒。

[0254] 将所获得的片粒进行热风干燥后,进行上述 (4) ~ (6) 的评价。

[0255]

表 7

	热塑性树脂 (重量份)	树枝状聚酯 (重量份)	GF (重量份)	薄壁流动性 (mm)	储存弹性模量 (GPa)	气体阻挡性 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)
实施例 46	C-1(100)	A-12(1)	D-1(50)	105	9.2	2.1
实施例 47	C-1(100)	A-12(3)	D-1(50)	111	9.4	1.8
实施例 48	C-1(100)	A-13(1)	D-1(50)	107	8.9	1.9
实施例 49	C-1(100)	A-14(1)	D-1(50)	88	8.8	2.6
实施例 50	C-1(100)	A-15(1)	D-1(50)	112	9.7	2.0
实施例 51	C-1(100)	A-16(1)	D-1(50)	122	10.3	1.7
实施例 52	C-1(100)	A-17(1)	D-1(50)	80	8.8	2.3
实施例 53	C-1(100)	A-18(1)	D-1(50)	103	9.0	2.1
实施例 54	C-1(100)	A-19(1)	D-1(50)	113	9.6	1.9
实施例 55	C-1(100)	A-19(10)	D-1(50)	120	9.5	2.0
实施例 56	C-1(100)	A-19(35)	D-1(50)	141	12.0	1.8
实施例 57	C-1(100)	A-19(70)	D-4(50)	150<	14.5	1.8
实施例 58	C-1(100)	A-19(1)	-	74	3.6	3.3
实施例 59	C-2(100)	A-19(1)	D-3(50)	93	9.0	2.6
实施例 60	C-3(100)	A-19(1)	D-2(50)	52	8.8	2.3
实施例 61	C-4(100)	A-19(1)	-	18	3.5	2.2
实施例 62	C-5(100)	A-19(1)	D-1(50)	38	9.7	4.1
实施例 63	C-6(100)	A-19(1)	D-2(50)	44	6.5	2.5
实施例 64	C-7(100)	A-19(1)	-	55	2.4	3.5
实施例 65	C-8(100)	A-19(1)	-	29	3.8	5.5
实施例 66	C-9(100)	A-19(1)	-	59	2.9	4.6
实施例 67	C-10(100)	A-19(1)	-	88	3.5	3.0

[0256]

表 8

	热塑性树脂 (重量份)	树枝状聚酯 (重量份)	GF (重量份)	薄壁流动性 (mm)	储存弹性模量 (GPa)	气体阻挡性 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)
比较例 17	C-1(100)	-	-	55	3.2	4.8
比较例 18	C-1(100)	-	D-1(50)	41	8.6	2.7
比较例 19	C-2(100)	-	D-3(50)	47	8.5	3.3
比较例 20	C-3(100)	-	D-2(50)	38	8.5	2.6
比较例 21	C-4(100)	-	-	11	3.0	4.5
比较例 22	C-5(100)	-	D-1(50)	23	9.8	6.4
比较例 23	C-6(100)	-	D-2(50)	34	6.3	2.6
比较例 24	C-7(100)	-	-	36	2.2	5.8
比较例 25	C-8(100)	-	-	19	3.6	6.5
比较例 26	C-9(100)	-	-	50	2.4	5.1
比较例 27	C-10(100)	-	-	37	2.5	5.2
比较例 28	C-1(100)	B-1(1)	D-1(50)	45	8.6	2.8
比较例 29	C-1(100)	B-3(1)	D-1(50)	52	8.8	2.5

[0257] 如表 7 和表 8 表明的那样,可知配合了本发明的树枝状聚酯的热塑性树脂组合物的薄壁流动性优异,可以在低压下成型,因此不易发生溢料。另外可知,与配合了分枝少的聚酯的组合物比较,刚性和气体阻挡性提高。

[0258] 实施例 68

[0259] 在具备搅拌桨和馏出管的反应容器中加入对羟基苯甲酸 48.0g(0.35 摩尔)、4,

4'-二羟基联苯 30.9g(0.17 摩尔)、对苯二甲酸 5.41g(0.033 摩尔)、特性粘度约 0.6dl 的 PET10.4g(0.054 摩尔)、均苯三酸 42.0g(0.20 摩尔)、和乙酸酐 76.3g(酚式羟基合计的 1.1 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 1.5 小时后、升温至 280℃,进行脱乙酸缩聚反应。搅拌 4 小时,在理论馏出量的约 76%的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出至冷水中,获得树枝状聚酯树脂(A-20)。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 9、表 10。

[0260] 实施例 69

[0261] 在具备搅拌桨和馏出管的反应容器中加入对羟基苯甲酸 48.0g(0.35 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 30.9g(0.17 摩尔)、对苯二甲酸 5.41g(0.033 摩尔)、特性粘度约 0.6dl 的 PET10.4g(0.054 摩尔)、均苯三酸 42.0g(0.20 摩尔)、和乙酸酐 76.3g(酚式羟基合计的 1.1 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 1.5 小时后、升温至 250℃,进行脱乙酸缩合反应。反应器内温达到 250℃后、加入苯甲酸 14.7g(0.12 摩尔),升温至 280℃。在理论馏出量的 100%的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中,获得树枝状聚酯树脂(A-21)。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 9、表 10。

[0262] 实施例 70

[0263] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 58.01g(0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 42.08g(0.226 摩尔)、氢醌 5.95g(0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g(0.117 摩尔)、间苯二甲酸 10.47g(0.063 摩尔)和乙酸酐 83.61g(酚式羟基合计的 1.05 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 2 小时。然后加入均苯三酸 31.52g(0.15 摩尔),升温至 260℃,搅拌 3 小时。在理论馏出量的 91%的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中,获得树枝状聚酯树脂(A-22)。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 9、表 10。

[0264] 实施例 71

[0265] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 58.01g(0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 42.08g(0.226 摩尔)、氢醌 5.95g(0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g(0.117 摩尔)、间苯二甲酸(0.063 摩尔)和乙酸酐 75.65g(酚式羟基合计的 0.95 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 2 小时。然后加入均苯三酸 31.52g(0.15 摩尔),升温至 260℃,搅拌 3 小时。在理论馏出量的 91%的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中,获得树枝状聚酯树脂(A-23)。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 7。

[0266] 对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 9、表 10。

[0267] 实施例 72

[0268] 在具备搅拌桨和馏出管的 500mL 的反应容器中加入对羟基苯甲酸 58.01g(0.42 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 23.46g(0.126 摩尔)、氢醌 5.95g(0.054 摩尔)、对苯二甲酸 19.44g(0.117 摩尔)、间苯二甲酸 10.47g(0.063 摩尔)和乙酸酐 79.63g(酚式羟基合计的 1.00 当量),在氮气氛下一边搅拌,一边在 145℃反应 2 小时。然后加入 α -二羟基苯甲酸 23.12g(0.15 摩尔),升温至 260℃,搅拌 3 小时。在理论馏出量的 91%的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中,获得树枝状聚酯树脂(A-24)。对所获得的树枝状聚酯与实施例 1 同样评价。结果示于表 9、表 10。

[0269] 比较例 30

[0270] 在对具备搅拌桨和冷却器的反应容器进行氮置换后,加入三羟甲基丙烷 5 份、2,2'-双(羟基甲基)庚酸 50 份、硬脂酸 7 份和对甲苯磺酸 0.2 份,在氮气流下、在 140℃一边搅拌,一边反应 2 小时。进而在 140℃、67Pa 反应 1 小时,获得树枝状树脂(B-4)。B-4 的分子量测定结果示于表 9、表 10。

[0271]

表 9

	树枝状聚酯	支化点 B 含有量 (摩尔 %)	p	q	r	p+q+r	末端羧酸/ 乙酰基比	支化度		分子量
								3		
实施例 68	A-20	25	2.00	0.50	0.50	3	75 / 25	0.65		2100
实施例 69	A-21	25	2.00	0.50	0.50	3	75 / 25* ¹	0.65		2500
实施例 70	A-22	20	2.14	1.40	0.46	4	50 / 50	0.67		3600
实施例 71	A-23	20	2.14	0.93	0.93	4	40 / 60* ²	0.68		2900
实施例 72	A-24	20	2.14	0.93	0.93	4	42 / 58	0.67		2000
比较例 30	B-4	10	2.00	0.50	0.50	3	—	—		1900

*1 苯甲酸封端
*2 羟基

[0272]

表 10

	树枝状聚酯	熔点 (℃)	液晶化开 始温度 (℃)	熔融粘度		剪切响 应性	储存弹性 模量 (GPa)	各向异性 (MD/TD)	氢气阻挡性 (cm ³ · cm/cm ² · sec · cmHg)
				粘度 (Pa·s)	温度 (℃)				
实施例 68	A-20	180	159	11	190	28	5.8	1.0	1.6
实施例 69	A-21	182	163	13	192	30	5.9	1.0	1.6
实施例 70	A-22	192	167	20	202	27	5.6	1.1	1.7
实施例 71	A-23	188	157	16	198	26	5.7	1.0	1.8
实施例 72	A-24	176	152	12	186	21	5.4	1.1	1.9
比较例 30	B-4	-	-	-	-	6	0.6	1.8	5.8

[0273] 参考例

[0274] B-5 :Perstorp 社制的分子量 3500 的超支化聚合物 (BOLTORN H30)

[0275] C-11 :熔点 225℃、98%硫酸 1g/dl 下的相对粘度 3.40 的尼龙 6 树脂 (东丽制 CM1021)

[0276] 耐冲击改良材料使用下述物质。

[0277] E-1 :酸改性乙烯 /1- 丁烯共聚物 (三井化学制“タフマー”MH7020)

[0278] E-2 :乙烯 / 丙烯酸甲基酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物 (住友化学制“ボン ドファースト”7L)。

[0279] 实施例 73 ~ 88、比较例 31 ~ 38

[0280] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机,将各成分按照表 11 和表 12 所述 的各比例进行干混后,由主进料器供给。圆筒设定温度 250℃、螺杆旋转数设定为 200rpm,进 行熔融混炼,将从模头吐出的肠状物 (gut) 立即用水浴冷却,利用股线切割机进行片粒化。 将所获得的片粒在 80℃减压干燥 12 小时后、利用注射成型 (住友重机社制 SG75H-MIV、圆 筒温度 250℃、模具温度 80℃) 调制各试验片,进行下述 (7) ~ (11) 的评价。

[0281] (7) 流动性

[0282] 将注射压力设定为 30MPa,使用 200mm 长度 ×10mm 宽度 ×1mm 厚的棒流动试验片 模具,测定保压压力 0 下的棒流动长度。流动长度越大,显示流动性越优异。

[0283] (8) 熔融粘度

[0284] 利用キャピログラフ (东洋精机制),使用测定温度 250℃、L10mm×D1mm 的毛细 管,在剪切速度 100/s 下测定。

[0285] (9) 抗拉强度、拉伸断裂伸长率

[0286] 依据 ASTM D-638,利用试验机テンシロン UTA2.5T (ボールドウイン制),将 ASTM1 号哑铃试验片在室温 23℃、湿度 50% 的恒温室内,以试样评价点间距离 114mm、形变速度 10mm/min 进行抗拉试验来求出。

[0287] (10) 耐冲击性

[0288] 依据 ASTM D256,将 3mm 厚的带有缺口试验片的艾佐德冲击强度在 室温 23℃、湿 度 50% 的恒温室内测定。

[0289] (11) 低温耐冲击性

[0290] 使温度气氛为 -10℃,除此之外,按照与上述 (10) 同样的方法,测定艾佐德冲击强 度。

[0291] 评价结果示于表 11、表 12。由比较例 31 与比较例 32 ~ 34 的比较可知,在不含有 本发明的树枝状聚酯树脂的情况下,尼龙 6 树脂通过配合耐冲击改良材料,可以使抗拉特 性和耐冲击性大幅度提高,但是流动性大幅度降低。与其进行比较,如实施例 73 ~ 88 所示 那样,在含有本发明的树枝状聚酯树脂的情况下,尼龙 6 树脂通过配合耐冲击改良材料,在 保持所获得优异的抗拉特性和耐冲击性的状态下,流动性大幅度提高。比较例 35 是使用直 链状的液晶树脂的情况,对于比较例 36,是使用不满足本发明的要件的树枝状聚酯树脂的 情况,但是都没有发现流动性的提高效果。比较例 37 和 38 是配合具有与本发明不同的结 构的树枝状树脂的情况,虽然有流动性的提高效果,但是发现物性低下。与此相对,实施例 的树脂组合物的优异的抗拉特性、耐冲击性与流动性具有良好的平衡性。

[0292]

表 11

		实施例																	
		73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88		
热塑性树脂	C-1	重量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	C-11	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
耐冲击改良材料	E-1	重量份	30	30	30	—	45	20	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
	E-2	重量份	—	—	—	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
树枝状 聚酯树脂	A-20	重量份	0.3	3	5	5	12	12	—	5	—	—	—	—	—	—	—		
	A-21	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	A-1	重量份	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—		
	A-2	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	A-22	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	A-23	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—		
	A-5	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—		
	A-6	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—		
	A-7	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—		
	A-8	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—		
性能	A-24	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5		
	流动长度	mm	75	110	125	105	135	90	135	120	110	108	95	90	95	92	80	85	
	熔融粘度	Pa·s	430	370	380	380	330	390	325	370	370	365	400	410	405	400	430	425	
	抗拉强度	MPa	45	47	48	50	38	60	48	47	46	44	45	44	43	44	44	45	
	拉伸断裂伸长率	%	180	192	185	210	205	190	180	172	175	170	180	170	175	185	175	170	
耐冲击性	冲击强度	J/m	950	940	960	1100	1200	750	970	958	900	910	990	960	930	960	975	940	
	低温耐冲击性	J/m	720	750	730	275	680	300	725	700	730	710	710	740	750	725	750	720	

[0293]

表 12

		比较例									
		31	32	33	34	35	36	37	38		
热塑性树脂	C-1	100	100	100	100	100	100	100	100		
	C-11	—	—	—	—	—	—	—	—		
耐冲击改良材料	E-1	—	30	45	—	30	30	30	30		
	E-2	—	—	—	45	—	—	—	—		
添加剂	B-1	—	—	—	—	5	—	—	—		
	B-2	—	—	—	—	—	5	—	—		
	B-4	—	—	—	—	—	—	5	—		
	B-5	—	—	—	—	—	—	—	5		
流动长度		130	50	35	40	48	52	85	80		
熔融粘度		250	650	850	780	680	650	450	435		
抗拉强度		78	45	36	49	47	49	42	42		
拉伸断裂伸长率		155	175	185	168	170	182	70	45		
耐冲击性		45	930	1250	1150	910	890	620	550		
低温耐冲击性		30	715	770	280	720	695	400	350		

[0294] 实施例 89 ~ 93、比较例 39 ~ 43

[0295] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机, 将各成分按照表 13 记载的各比例进行干混后, 从主进料器供给。圆筒设定温度 250℃、设定螺杆旋转数为 200rpm, 进行熔融混炼, 将从模头吐出的肠状物立即用水浴冷却, 利用股线切割机进行片粒化。将所获得的片粒

在 110℃干燥 12 小时后,通过注射成型(住友重机社制 SG75H-MIV、圆筒温度 250℃、模具温度 80℃)来调制试验片,进行上述(7)~(11)的评价。评价结果示于表 13。与不含树枝状聚酯树脂的比较例 39~41、和配合了具有与本发明不同的结构的树枝状树脂的比较例 42、43 的树脂组合物比较,含有本发明的树枝状聚酯树脂的实施例 89~93 的树脂组合物的优异的抗拉特性、耐冲击性和流动性具有良好的平衡性。

[0296]

表 13

			实施例					比较例				
			89	90	91	92	93	39	40	41	42	43
热塑性树脂	C-3	重量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐冲击改良材料	E-1	重量份	30	30	—	—	—	—	30	—	—	—
	E-2	重量份	—	—	30	30	45	—	—	30	30	30
树枝状 聚酯树脂	A-21	重量份	5	—	5	—	—	—	—	—	—	—
	A-21	重量份	—	5	—	5	5	—	—	—	—	—
添加剂	B-4	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	B-5	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
流动长度		mm	115	135	105	120	85	135	80	60	85	95
抗拉强度		MPa	52	52	45	45	45	55	50	45	42	39
拉伸断裂伸长率		%	45	40	100	100	100	20	45	100	35	30
耐冲击性		J/m	145	140	350	350	350	40	150	350	120	150
低温耐冲击性		J/m	95	90	150	150	150	20	95	150	70	95

[0297] 参考例

[0298] F-1 :用铵盐进行了有机化处理的膨胀性层状硅酸盐 (ホーゲン制“エスベ

ン”NT0)

[0299] 取膨胀性层状硅酸盐 (F-1) 2g, 放入坩锅, 用设定为 600℃ 的入江制作所制 TMF-5 型电炉烧成 2 小时后的残留物的重量为 1.32g。由此通过计算可知, 无机灰分量为 66%。

[0300] F-2: 用铵盐进行了有机化处理的膨胀性层状硅酸盐 (サザンクレイ制 “cloisite” 30B)

[0301] 取膨胀性层状硅酸盐 (F-2) 2g, 放入坩锅, 在设定为 600℃ 的入江制作所制 TMF-5 型电炉中烧成 2 时间后的残留物的重量为 1.36g。由此通过计算可知, 无机灰分量为 68%。

[0302] F-3: 滑石 (富士タルク制 LMS-300)

[0303] F-4: 云母 (山口云母工业所社制 A-21)

[0304] F-5: 高岭土 (エンゲルハルド社制 トランスリンク 445)。

[0305] 实施例 94 ~ 105、比较例 44 ~ 51

[0306] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机, 将各成分按照表 14 和表 15 记载的各比例进行干混后, 从主进料器供给。圆筒设定温度 250℃、螺杆旋转数设定为 200rpm, 进行熔融混炼, 将从模头吐出的肠状物立即用水浴冷却, 利用股线切割机进行片粒化。将所获得的片粒在 80℃ 减压干燥 12 小时后, 通过注射成型 (住友重机社制 SG75H-MIV、圆筒温度 250℃、模具温度 80℃) 来调制试验片, 进行上述 (7) ~ (9) 和下述 (15) ~

[0307] (16) 的评价。结果示于表 14、表 15。

[0308] (15) 弯曲弹性模量

[0309] 依据 ASTM D-790, 利用试验机 テンシロン RTA-1T (オリエンテック制), 使用 12.8mm 宽度 × 128mm 长度 × 6.4mm 厚的棒状试验片, 在室温 23℃、湿度 50% 的恒温室内, 按照试样评价点间距离 100mm、形变速度 3mm/min 进行弯曲试验。

[0310] (16) 尺寸稳定性

[0311] 将注射压力设定为 20MPa, 成型为 80mm 长度 × 80mm 宽度 × 3mm 厚的板状试验片。使用温度 60℃、湿度 95% 的恒温恒湿器 (エスベック制 TE34), 进行 24 小时吸水处理, 用游标卡尺测定吸水处理前后的试验片的长度和宽度的尺寸变化率。数值越小, 尺寸变化越小, 尺寸稳定性越优异。

[0312] 尺寸变化率的计算方法

[0313] $(\text{处理后尺寸 (mm)} - \text{处理前尺寸 (mm)}) / \text{处理前尺寸 (mm)} \times 100 = \text{尺寸变化率 (\%)}$

[0314] 从比较例 44 ~ 47 的比较可知, 通过在尼龙 6 树脂中配合膨胀性层状硅酸盐, 弯曲特性和尺寸稳定性大幅度提高, 但是流动性大幅度降低。与其比较, 实施例 94 ~ 105 的树脂组合物, 通过配合膨胀性层状硅酸盐, 在保持优异的弯曲特性和尺寸稳定性的状态下, 流动性大幅度提高。比较例 48 是使用直链状的液晶树脂的情况, 关于比较例 49, 是使用不满足本发明的要件的树枝状聚酯树脂的情况, 但是都没有发现流动性的提高效果。比较例 50 和 51 是配合具有与本发明不同的结构的树枝状树脂的情况, 虽然具有流动性的提高效果, 但是发现物性低下。与此相对, 实施例的树脂组合物的优异的刚性、尺寸稳定性和流动性具有良好的平衡性。

[0315]

表 14

		实施例													
热塑性树脂	C-1	重量份	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	
	C-11	重量份	100	100	100	100	100	--	100	100	100	100	100	100	
无机填充材料	F-1	重量份	5	5	5	--	7.5	3	5	5	5	5	5	5	
	F-2	重量份	--	--	--	7.5	--	--	--	--	--	--	--	--	
	无机炭分量	重量份	3.3	3.3	3.3	5.1	5.0	2.0	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	
		重量份	0.3	3	5	5	12	12	--	--	--	--	--	--	--
树枝状 聚酯树脂	A-21	重量份	--	--	--	--	--	--	5	--	--	--	--	--	
	A-1	重量份	--	--	--	--	--	--	--	5	--	--	--	--	
	A-2	重量份	--	--	--	--	--	--	--	--	5	--	--	--	
	A-5	重量份	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5	--	--	
	A-8	重量份	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5	--	
	A-24	重量份	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5
		重量份	120	135	150	145	175	135	165	150	135	140	120	125	
	流动长度		mm	310	290	280	285	220	300	275	280	305	290	310	320
熔融粘度		Pa·s	88	91	84	95	96	96	85	83	84	85	84	85	
抗拉强度		MPa	3.6	4.1	3.8	3.8	4.1	4.0	3.6	3.5	3.7	3.6	3.3	3.6	
弯曲弹性模量		GPa	0.5	0.2	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	
尺寸稳定性		%													

[0316]

表 15

		比较例									
		44	45	46	47	48	49	50	51		
热塑性树脂	C-1	100	100	100	100	100	100	100	100		
	C-11	—	—	—	—	—	—	—	—		
无机填充材料	F-1	—	5	7.5	—	5	5	5	5		
	F-2	—	—	—	7.5	—	—	—	—		
	无机炭分量	—	3.3	5.0	5.1	3.3	3.3	3.3	3.3		
	B-1	—	—	—	—	5	—	—	—		
添加剂	B-2	—	—	—	—	—	5	—	—		
	B-4	—	—	—	—	—	—	5	—		
	B-5	—	—	—	—	—	—	—	5		
	B-5	—	—	—	—	—	—	—	—		
流动长度		130	100	80	85	95	90	115	110		
熔融粘度		250	330	380	390	340	360	280	285		
抗拉强度		73	85	88	84	83	81	75	73		
弯曲弹性模量		2.3	3.3	3.6	3.3	3.1	3.1	2.5	2.3		
尺寸稳定性		1.0	0.6	0.5	0.5	0.4	0.6	0.8	0.8		

[0317] 实施例 106 ~ 112、比较例 52 ~ 54

[0318] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机, 将各成分按照表 16 记载的比例进行干混后, 分别通过主进料器和侧进料器供给。圆筒设定温度 250℃、设定螺杆旋转数为 200rpm, 进行熔融混炼, 将从模头吐出的肠状物立即用水浴冷却, 利用股线切割机进行片粒

化。将所获得的片粒在 80℃减压干燥 12 小时后,利用注射成型(住友重机社制 SG75H-MIV、圆筒温度 250℃、模具温度 80℃)来调制试验片,进行上述(7)~(9)和(15)~(16)的评价。评价结果示于表 16。可知实施例 106~109 是配合本发明的树枝状聚酯树脂的情况,具有优异的弯曲特性、尺寸稳定性和流动性。实施例 110~112 和比较例 52~54 是进而配合耐冲击改良材料的情况。不含有本发明的树枝状聚酯树脂的比较例的树脂组合物产生显著的流动性的降低,与此比较,含有本发明的树枝状聚酯树脂的实施例的树脂组合物的刚性、尺寸稳定性、流动性和耐冲击性具有良好的平衡性。

[0319]

表 16

			实施例								比较例			
			106	107	108	109	110	111	112	113	52	53	54	55
主进料器	热塑性树脂	C-1	重量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	无机填充材料	F-1	重量份	5	5	5	7.5	5	5	5	5	5	5	5
		无机灰分量	重量份	3.3	3.3	3.3	5.0	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	树枝状聚酯树脂	A-20	重量份	0.3	3	5	5	5	5	5	—	—	—	—
侧进料器	冲击改良材料	E-1	重量份	—	—	—	—	10	20	20	10	20	20	20
	无机填充材料	F-3	重量份	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	10
	流动长度		mm	135	150	170	155	120	110	105	55	50	40	40
	熔融粘度		Pa·s	305	280	265	270	330	340	350	680	850	850	850
	抗拉强度		MPa	86	90	96	88	57	55	60	56	52	57	57
	弯曲弹性模量		GPa	3.8	4.4	4.1	4.7	2.3	2.0	2.7	2.3	2.0	2.5	2.5
	耐冲击性		J/m	47	44	44	42	530	810	800	530	810	800	800
	尺寸稳定性		%	0.5	0.4	0.4	0.3	0.8	0.8	0.5	1.3	1.2	0.5	0.5

[0320] 实施例 113 ~ 117、比较例 55 ~ 59

[0321] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机，将各成分按照表 17 记载的比例进行

干混后,从主进料器供给。圆筒设定温度 250℃、螺杆旋转数设定为 200rpm,进行熔融混炼,将从模头吐出的肠状物立即用水浴冷却,利用股线切割机进行片粒化。将所获得的片粒在 110℃干燥 12 小时后,利用注射成型(住友重机社制 SG75H-MIV、圆筒温度 250℃、模具温度 80℃)来调制试验片,进行上述(7)~(9)和(15)~(16)的评价。评价结果示于表 17。

[0322] 与不含有树枝状树脂的比较例 55~57、和配合了具有与本发明不同的结构的树枝状树脂的比较例 58、59 比较,实施例 113~117 的树脂组合物的优异的弯曲特性、尺寸稳定性和流动性具有良好的平衡性。

[0323]

表 17

		实施例					比较例				
		113	114	115	116	117	55	56	57	58	59
热塑性树脂	C-3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
无机填充材料	重量份	5	5	—	—	—	—	5	—	5	5
	F-1	—	—	5	5	7.5	—	—	5	—	—
	F-2	3.3	3.3	3.4	3.4	5.1	—	3.3	3.4	3.3	3.3
树枝状聚酯树脂	重量份	5	—	5	—	—	—	—	—	—	—
	A-20	—	5	—	5	5	—	—	—	—	—
	A-21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
添加剂	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	B-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
流动长度		130	145	130	140	115	135	100	95	95	95
抗拉强度		56	53	53	57	57	52	52	53	53	52
弯曲弹性模量		2.9	3.0	2.8	2.8	2.9	2.4	2.8	2.8	2.3	2.2
尺寸稳定性		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0324] 实施例 118 ~ 122、比较例 60 ~ 64

[0325] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机,将各成分按照表 18 记载的比例进行

干混后,从主进料器供给。圆筒设定温度 250℃、螺杆旋转数设定为 200rpm,进行熔融混炼,将从模头吐出的肠状物立即用水浴进行冷却,利用股线切割机进行片粒化。实施例 118 ~ 120 和比较例 60 ~ 62 中获得的片粒在 80℃减压干燥 12 小时,实施例 121 ~ 122 和比较例 63 ~ 64 中获得的片粒在 110℃干燥 12 小时,利用注射成型(住友重机社制 SG75H-MIV、圆筒温度 250℃、模具温度 80℃)来调制试验片。评价结果示于表 18。与比较例 60 ~ 64 比较,实施例 118 ~ 122 的树脂组合物的优异的弯曲特性、尺寸稳定性和流动性具有良好的平衡性。

[0326]

表 18

			实施例					比较例				
			118	119	120	121	122	60	61	62	63	64
热塑性树脂	A-1	重量份	100	100	100			100	100	100		
	A-3	重量份				100	100				100	100
无机填充材料	B-3	重量份	60			60		60			60	
	B-4	重量份		60			60		60			60
	B-5	重量份			60					60		
树枝状聚酯树脂	C-1	重量份		5	5							
	C-2	重量份	5			5	5					
流动长度			110	135	155	85	100	65	75	80	55	65
抗拉强度			115	108	97	101	90	110	105	95	99	88
弯曲弹性模量			7.2	6.8	5.5	9.1	8.6	7.0	6.5	5.4	8.8	8.5
尺寸稳定性			0.4	0.5	0.7	0.2	0.2	0.8	0.9	1.0	0.2	0.2

[0327] 参考例
[0328] 聚酰胺 (C-12)

[0329] 将对苯二甲酸 6.88kg、己二酸 4.93kg、六亚甲基二胺 8.82kg、作为催化剂的次磷酸钠 0.016kg、作为分子量调整剂的苯甲酸 0.115kg 和离子交换水 2067 毫升加入到间歇式加压聚合罐中,充分进行氮置换后、加热。使聚合压力为 3.5MPa,内部温度升温至 250℃后、进而在 250 ~ 255℃保持 60 分钟、完成反应后、从聚合罐下部吐出,获得预聚酰胺。该预聚酰胺的粘度为 $\eta_r = 1.1$ 、熔点为 296℃。将获得的预聚酰胺在 100℃真空干燥 24hr 后、用 30mm 双螺杆挤出机按照滞留时间 200 秒、最高树脂温度 330℃,进行熔融高聚合度化,获得聚酰胺 (C-12)。所获得的聚酰胺的相对粘度为 $\eta_r = 2.65$ 、熔点为 309℃。所获得的聚酰胺的组成,作为二羧酸单元,对苯二甲酸成分单元为 55 摩尔%、己二酸成分单元为 45 摩尔%。

[0330] 聚酰胺 (C-13)

[0331] 将六亚甲基铵己二酸盐 (66 盐) 9.00kg、对苯二甲酸 5.47kg、六亚甲基二胺的 64.5 重量%水溶液 8.41kg 和离子交换水 6.40kg,加入到 0.05m³ 的间歇式加压聚合罐中,充分进行氮置换后、加热。使聚合压力为 1.7MPa,搅拌下用 3.5 小时升温至 240℃后、进而在 240 ~ 245℃保持 30 分钟,完成反应后、从聚合罐下部进行吐出,获得预聚酰胺。该预聚酰胺的粘度为 $\eta_r = 1.2$ 、熔点为 289℃。所获得的预聚酰胺在 100℃真空干燥 24 小时后、用 30mm 双螺杆挤出机按照滞留时间 200 秒、最高树脂温度 325℃进行熔融高聚合度化,获得聚酰胺 (C-13)。所获得的聚酰胺的相对粘度为 $\eta_r = 2.8$ 、熔点为 300℃。

[0332] 聚酰胺 (C-14)

[0333] 将上述参考例 1 中获得的预聚酰胺在 100℃真空干燥 24hr 后、用 30mm 双螺杆挤出机按照滞留时间 30 秒、最高树脂温度 305℃,进行熔融高聚合度化,获得聚酰胺 (C-14)。所获得的聚酰胺的相对粘度为 $\eta_r = 1.7$ 、熔点为 293℃。

[0334] 聚酰胺 (C-15)

[0335] 将对苯二甲酸 6.72kg、间苯二甲酸 3.61kg、六亚甲基二胺的 64.5 重量 % 水溶液 12.26kg 和离子交换水 5.5kg 加入到 0.05m³ 的间歇式加压聚合罐中,充分进行氮置换后、加热。使聚合压力为 1.7MPa,在搅拌下用 5 小时升温至 230℃后、进而在 235 ~ 240℃保持 30 分钟、完成反应后、从聚合罐下部吐出,获得预聚酰胺。该预聚酰胺的粘度为 $\eta_r = 1.2$ 、熔点为 318℃。将所获得的预聚酰胺在 100℃真空干燥 24 小时后、用 30mm 双螺杆挤出机按照滞留时间 200 秒、最高树脂温度 340℃,进行熔融高聚合度化,获得聚酰胺 (C-15)。所获得的聚酰胺的相对粘度为 $\eta_r = 2.9$ 、熔点为 318℃。

[0336] 参考例 (阻燃剂)

[0337] G-1 :阻燃剂 :溴化聚苯乙烯树脂 (GLC 社制 :商品名 PDBS)

[0338] G-2 :阻燃助剂 :三氧化锑 (日本精鉍制 ATOX)

[0339] 实施例 123 ~ 137、比较例 65 ~ 75

[0340] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机,将各成分按照表 19、表 20 记载的比例进行干混后,从主进料器供给。设定为表 19、表 20 所示的圆筒设定温度,在螺杆旋转数 200rpm 下进行熔融混炼,将从模头吐出的肠状物立即用水浴冷却,利用股线切割机进行片粒化。将所获得的片粒在 100℃减压干燥 12 小时后,利用注射成型 (住友重机社制 SG75H-MIV、表 19、表 20 所示的圆筒温度、模具温度) 调制试验片。对各样品,进行下述 (17) 和上述 (9)、(10)、(15) 的评价,结果示于表 19、表 20。

[0341] (17) 流动性

[0342] 将注射压力设定为 15MPa, 使用 200mm 长度 × 10mm 宽度 × 1mm 厚的棒流动试验片模具, 测定保压压力 0 下的棒流动长。流动长度越大, 越显示优异的流动性。

[0343] 比较例 67 ~ 70 和 75 是不含本发明的树枝状聚酯树脂的聚酰胺树脂组合物, 与此比较, 实施例的树脂组合物的优异的机械特性与流动性具有良好的平衡性。另外, 比较例 71 是添加了直链状的液晶树脂的组合物, 比较例 72 是添加了不满足本发明的要件的树枝状聚酯树脂的树脂组合物, 但是没有发现充分的流动性的提高效果。比较例 73 和 74 是配合了具有与本发明不同的结构的树枝状树脂的情况, 虽然具有流动性的提高效果, 但是发现大幅度的物性低下。

[0344]

表 19

		实施例															
含有芳香环的 聚酰胺树脂	C-12	重量份	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137
	C-13	重量份	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
树枝状聚酯树脂	C-14	重量份	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100	100	100	—	—
	C-15	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100
阻燃剂	A-20	重量份	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-21	重量份	—	0.5	2	2	2	2	12	2	—	—	—	—	—	2	5
	A-1	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
	A-2	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—
	A-5	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—
	A-8	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—
	A-24	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
阻燃剂	G-1	重量份	—	—	—	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	—	—
	G-2	重量份	—	—	—	10	10	—	10	10	10	10	10	10	10	—	—
无机填充材料	D-3	重量份	—	—	—	—	55	—	55	55	55	55	55	55	55	45	45
	E-1	重量份	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熔融混炼时的圆筒温度	注射成型时的圆筒温度	°C	330	330	330	330	330	330	330	320	320	320	320	320	320	335	335
	注射成型时的圆筒温度	°C	330	330	330	330	330	330	330	320	320	320	320	320	320	335	335
	注射成型时的模具温度	°C	130	130	130	130	130	80	130	130	130	130	130	130	130	130	130
流动长度		mm	158	160	170	124	112	136	188	115	102	110	105	98	95	128	154
抗拉强度		MPa	89	88	88	85	232	41	225	232	231	230	231	231	229	219	213
拉伸伸长率		%	50	45	43	35	5	130	4	5	4	4	5	5	4	4	4
弯曲弹性模量		GPa	3.4	3.5	3.3	3.4	10.9	2.3	11.2	11.0	10.8	10.7	10.6	10.8	10.5	11.4	11.2
冲击强度		J/m	67	63	65	56	125	480	117	122	120	121	122	119	117	105	107

[0345]

表 20

		比较例											
		65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	
含有芳香环的 聚酰胺树脂	C-12 重量份	100	—	100	100	100	—	—	—	—	—	—	
	C-13 重量份	—	—	—	—	—	100	100	100	100	100	—	
	C-14 重量份	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C-15 重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	
添加剂	B-1 重量份	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	
	B-2 重量份	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	
	B-4 重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	
	B-5 重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	
阻燃剂	G-1 重量份	—	—	40	40	—	40	40	40	40	40	—	
阻燃助剂	G-1 重量份	—	—	10	10	—	10	10	10	10	10	—	
无机填充材料	D-3 重量份	—	—	—	55	—	55	55	55	55	55	45	
耐冲击改良材料	E-1 重量份	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	
熔融混炼时的圆筒温度 注射成型时的圆筒温度 注射成型时的模具温度	℃	330	320	330	330	330	320	320	320	320	320	335	
	℃	330	320	330	330	330	320	320	320	320	320	335	
	℃	130	130	130	130	80	130	130	130	130	130	130	
流动长度	mm	95	155	70	53	65	53	58	60	110	105	64	
抗拉强度	MPa	90	75	82	230	42	231	215	220	168	155	215	
拉伸伸长率	%	42	5	38	4	110	5	4	4	3	3	4	
弯曲弹性模量	GPa	3.4	2.9	3.5	10.8	2.2	10.9	10.9	10.8	9.3	8.5	11.2	
冲击强度	J/m	65	21	57	120	455	118	115	118	95	89	105	

[0346] 参考例

[0347] 聚酰胺 (C-16)

[0348] 将六亚甲基二铵对苯二甲酸盐 (6T 盐) 30 摩尔%与六亚甲基二铵己二酸盐 (AH 盐) 70 摩尔%的混合水溶液 (固形原料浓度 60 重量%) 加入到加压聚合罐中, 在搅拌下升温。在水蒸气压 $19\text{kg}/\text{cm}^2$ 下反应 1.5 小时后、用约 2 小时缓慢放压, 进而在常压氮气流下反应约 30 分钟, 获得相对粘度 2.63 (硫酸中)、熔点 278°C 的聚酰胺树脂 (C-16)。

[0349] 聚酰胺 (C-17)

[0350] 六亚甲基二铵对苯二甲酸盐 (6T 盐) 62 摩尔%、六亚甲基二铵间苯二甲酸盐 (6I 盐) 26 摩尔%与六亚甲基二铵己二酸盐 (AH 盐) 12 摩尔%的混合水溶液 (固形原料浓度 60 重量%) 加入到加压聚合罐中, 在搅拌下升温。在水蒸气压 $35\text{kg}/\text{cm}^2$ 下反应 1 小时后、用约 2 小时缓慢放压, 获得聚酰胺。然后将该聚酰胺干燥后、使用双螺杆挤出机, 在圆筒温度 330°C 下进行熔融聚合, 获得相对粘度 2.3 (硫酸中)、熔点 320°C 的聚酰胺树脂 (C-17)。

[0351] 热塑性树脂

[0352] C-19: 熔点 265°C 、98% 硫酸 $1\text{g}/\text{dl}$ 下的相对粘度 2.9 的尼龙 66 树脂

[0353] C-20: 熔点 260°C 的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂 (三井化学制 J125) 添加剂

[0354] D-3: 无机填充材料: 玻璃纤维 (日本电气硝子制 T289)

[0355] E-3: 耐冲击改良材料: 酸改性乙烯/1-丁烯共聚物 (三井化学制“タフマー”MH7020)

[0356] H-1: 环氧树脂 (日本化药制 NC-3000)。

[0357] 阻燃剂

[0358] G-2: 阻燃助剂: 三氧化铋 (日本精鉍性 AT0X)

[0359] G-3: 红磷 (磷化学工业制 ノーバエクセル 140)

[0360] G-4: 三聚氰胺氰脲酸盐 (日产化学工业制 MC-440)

[0361] G-5: 氢氧化镁 (协和化学工业制 キスマ 5E)

[0362] G-6: 聚磷酸三聚氰胺、蜜勒胺、蜜白胺化合物 [日产化学工业制 PMP -200]

[0363] G-7: 芳香族磷酸酯 (大八化学工业制 PX-200)

[0364] G-8: 相对于同样重量的三聚氰胺粉末 (三菱化学制) 与氰脲酸粉末 (四国化成制) 的混合物 100 重量份, 加入二氧化硅水溶胶 (日产化学工业制 “スノーテックス C”) 10 重量份和 500 重量份的水, 形成水浆料, 在 90°C 加温、混合 1 小时, 形成微粒子状。将该浆料进行过滤、干燥和粉碎, 获得平均粒径约 $10\mu\text{m}$ 的金属氧化物表面处理过的三嗪系化合物与氰脲酸的盐。

[0365] 实施例 138 ~ 152、比较例 76 ~ 89

[0366] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机, 将各成分用表 21、表 22 记载的比例进行干混后, 从主进料器供给。设定为表 21、表 22 所示的圆筒设定温度, 在螺杆旋转数 200rpm 下进行熔融混炼, 将从模头吐出的肠状物立即用水浴冷却, 利用股线切割机进行片粒化。将所获得的片粒在 100°C 减压干燥 12 小时后, 利用注射成型 (住友重机社制 SG75H-MIV、表 21、表 22 所示的圆筒温度、模具温度), 调制试验片。对各样品进行下述 (24) 和上述 (9)、(15)、(17) 的评价, 结果示于表 21、表 22。

[0367] (24) 阻燃性

[0368] 对 UL94 规定的厚度 0.8mm 的阻燃性评价用试验片, 依据 UL94 规定的评价基准, 评价阻燃性。阻燃性水平按照 $V-0 > V-1 > V-2 > \text{HB}$ 顺序降低。

[0369] 不含有本发明的树枝状聚酯的比较例 77 ~ 79 和 84 ~ 89 的树脂组合物,具有优异的阻燃剂,但是流动性不能说是充分的。比较例 80 是添加了直链状的液晶树脂的树脂组合物,比较例 81 是添加了不满足本发明的要件的树枝状聚酯树脂的树脂组合物,没有发现充分的流动性的提高效果。比较例 82 和 83 是配合了具有与本发明不同的结构的树枝状树脂的情况,虽然具有流动性的提高效果,但是发现大幅度的物性降低。与此相对,可知实施例的树脂组合物具有优异的阻燃性和流动性,并且机械特性优异。

[0370]

表 21

		实施例																	
		138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152			
热塑性树脂	C-16	重量份																	
	G-17	重量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—			
	C-1	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—			
	C-19	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—			
阻燃剂	G-3	重量份	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	8	—			
	G-4	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10			
	G-5	重量份	—	40	40	40	40	40	40	40	40	—	—	40	—	—			
	G-1	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—			
	G-6	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—			
	A-20	重量份	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
树枝状聚酯树脂	A-21	重量份	2	—	3	2	—	—	—	—	—	2	2	2	2	2			
	A-1	重量份	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	A-2	重量份	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—			
	A-5	重量份	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—			
	A-8	重量份	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—			
	A-24	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—			
	G-2	重量份	—	10	10	10	10	10	10	10	10	45	—	10	—	—			
	D-3	重量份	—	—	55	—	—	—	—	—	—	—	45	55	—	—			
阻燃助剂	无机填充材料	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
耐冲击改良材料	E-1	重量份	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
熔融混炼时的圆筒温度		℃	300	300	300	300	300	300	300	300	300	280	335	335	250	280			
	注射成型时的圆筒温度	℃	300	300	300	300	300	300	300	300	300	280	335	335	250	280			
	注射成型时的模具温度	℃	130	130	130	80	130	130	130	130	130	80	130	130	80	80			
流动长度		mm	125	115	105	110	120	100	95	91	90	104	135	128	100	110			
抗拉强度		MPa	87	82	228	50	82	82	80	81	82	165	243	241	73	86			
弯曲弹性模量		GPa	3.5	3.5	10.2	2.4	3.5	3.5	3.2	3.3	3.5	8.1	11.1	10.8	3.8	3.6			
阻燃性		UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0			

[0371]

表 22

		比较例													
		76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89
热塑性树脂	C-16	重量份	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—
	C-17	重量份	—	—	—	—	—	—	—	100	—	100	100	—	—
	C-1	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
	C-19	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	100
	G-3	重量份	—	10	—	—	—	—	—	—	—	10	—	8	—
阻燃剂	G-4	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	G-5	重量份	—	—	40	40	40	40	40	40	—	—	40	—	—
	G-1	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—
	G-6	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—
	B-1	重量份	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
添加剂	B-2	重量份	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
	B-4	重量份	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
	B-5	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	G-2	重量份	—	—	10	10	10	10	10	10	—	—	10	—	—
	D-3	重量份	—	—	—	55	55	55	55	—	55	55	55	—	—
阻燃助剂	E-1	重量份	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—
	熔融混炼时的温度	℃	—	300	300	300	300	300	300	300	280	335	335	250	280
	注射成型时的温度	℃	300	300	300	300	300	300	300	300	280	335	335	250	280
	注射成型时的模具温度	℃	130	130	130	130	130	130	130	80	80	130	130	80	80
	流动长度	mm	138	80	73	55	65	70	95	60	55	95	91	55	70
弯曲弹性模量	抗拉强度	MPa	90	83	80	230	225	215	170	155	163	245	240	75	85
	弯曲弹性模量	GPa	3.6	3.4	3.5	10.2	9.8	9.6	8.2	7.5	7.8	10.9	10.7	3.8	3.5
	阻燃性	UL-94	HB	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0372] 实施例 153 ~ 156、比较例 90 ~ 93

[0373] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机, 将各成分按照表 23 记载的比例进行

干混后,从主进料器供给。设定为表 23 所示的圆筒设定温度,在螺杆旋转数 200rpm 下进行熔融混炼,将从模头吐出的肠状物立即用水浴冷却,利用股线切割机进行片粒化。关于实施例 153 ~ 155、比较例 90 ~ 92,将所获得的片粒在 110℃热风干燥 12 小时,关于实施例 156 和比较例 93,在 80℃热风干燥 12 小时。使用干燥后的片粒,利用注射成型(住友重机社制 SG75H-MIV、表 23 所示的圆筒温度、模具温度)来调制试验片。对于各样品,进行上述(9)、(15)、(17)和(24)的评价,结果示于表 23。相对于比较例,可知实施例的树脂组合物具有优异的阻燃性和流动性,并且机械特性优异。

[0374]

表 23

			实施例					比较例				
			153	154	155	156		90	91	92	93	
热塑性树脂	C-3	重量份	100	100	20	—		100	100	20	—	
	C-20	重量份	—	—	80	—		—	—	80	—	
	C-9	重量份	—	—	—	100		—	—	—	100	
阻燃剂	G-3	重量份	20	—	—	—		20	—	—	—	
	G-5	重量份	—	25	—	—		—	25	—	—	
	G-7	重量份	—	—	20	10		—	—	20	10	
	G-8	重量份	—	—	20	—		—	—	20	—	
树枝状聚酯树脂	A-21	重量份	2	2	2	3		—	—	—	—	
阻燃助剂	G-2	重量份	—	10	—	—		—	10	—	—	
无机填充材料	D-3	重量份	—	45	60	—		—	45	60	—	
环氧树脂	H-1	重量份	—	—	—	8		—	—	—	8	
熔融混炼时的圆筒温度			250	250	280	220		250	250	280	220	
注射成型时的圆筒温度			250	250	280	220		250	250	280	220	
注射成型时的模具温度			80	80	80	40		80	80	80	40	
流动长度			123	89	95	90		55	43	45	53	
抗拉强度			84	125	153	42		85	128	155	45	
弯曲弹性模量			3.0	7.2	10.6	2.3		3.1	7.3	10.8	2.5	
阻燃性			V-0	V-0	V-0	V-1		V-0	V-0	V-0	V-1	

[0375] 热塑性树脂

[0376] 聚酰胺 (C-21 ~ C-23)

[0377] 将 (C-21) ~ (C-23) 的聚酰胺树脂按照以下的方法进行聚合。将 六亚甲基二胺与己二酸的等摩尔盐、六亚甲基二胺与间苯二甲酸的等摩尔盐、和 ϵ -己内酰胺分别按照

表 24 记载的重量比,加入到加压聚合罐,进而投入表 24 所示的量的苯甲酸,加入与投入的总量同量的纯水,将聚合罐内用氮置换后、一边搅拌,一边开始加热,将罐内压力调整为最大 $20\text{Kg}/\text{cm}^2$,同时使最终到达温度为 270°C ,进行反应。将吐出到水浴中的聚合物用股线切割机进行片粒化,获得 (C-21) ~ (C-23) 的聚酰胺树脂。

[0378] C-21:用上述方法聚合的 98%硫酸 $1\text{g}/\text{dl}$ 下的相对粘度 2.3 的尼龙 66/6I/6 树脂

[0379] C-22:用上述方法聚合的 98%硫酸 $1\text{g}/\text{dl}$ 下的相对粘度 2.3 的尼龙 66/6I/6 树脂

[0380] C-23:用上述方法聚合的 98%硫酸 $1\text{g}/\text{dl}$ 下的相对粘度 2.2 的尼龙 66/6I/6 树脂

[0381] 表 24

[0382]

	单位	C-21	C-22	C-23
六亚甲基己二酰胺单元	重量%	81	76	71
六亚甲基间苯二甲酰胺单元	重量%	15	16	17
己酰胺单元	重量%	4	8	12
苯甲酸量	$\times 10^{-5}\text{mol}/\text{g}$	6.1	6.1	6.1

[0383] C-24:熔点 223°C 、98%硫酸 $1\text{g}/\text{dl}$ 下的相对粘度 2.7 的尼龙 610 树脂 (东丽制 CM2001)。

[0384] 无机填充材料

[0385] D-5:硅灰石 (NYCO 社制 NYAD325)

[0386] D-6:玻璃珠 (ポツターズパロテール制 EGB731A)

[0387] 实施例 157 (树枝状聚酯)

[0388] 在具备搅拌桨和馏出管的反应容器中加入对羟基苯甲酸 48.0g (0.35 摩尔)、4,4'-二羟基联苯 30.9g (0.17 摩尔)、对苯二甲酸 5.41g (0.033 摩尔)、特性粘度约 $0.6\text{dl}/\text{g}$ 的 PET 10.4g (0.054 摩尔)、均苯三酸 42.0g (0.20 摩尔)、和乙酸酐 76.3g (酚式羟基合计的 1.1 当量),在氮气氛下 一边搅拌,一边在 145°C 反应 1.5 小时后、升温至 250°C ,进行脱乙酸缩合反应。反应器内温达到 250°C 后、加入苯甲酸 14.7g (0.12 摩尔),升温至 280°C 。在理论馏出量的 100%的乙酸馏出后,停止加热和搅拌,将内容物吐出到冷水中,获得树枝状聚酯树脂 (A-25)。对所获得的树枝状聚酯树脂,进行与实施例 1 同样的评价。结果示于表 25、表 26。

[0389] 表 25

[0390]

	树枝状 聚酯	支化点 B 含有量 (摩尔%)	p	q	r	p+q+r	末端羧酸/苯甲 酸酯基比	支化度	分子量
								3	
实施例 157	A-25	25	2.00	0.50	0.50	3	65 / 35	0.65	2500

[0391] 表 26

[0392]

	树枝状 聚酯	熔点 ($^\circ\text{C}$)	液晶化开 始温度 ($^\circ\text{C}$)	熔融粘度		剪切响 应性	储 存 弹 性模量 (GPa)	各向异性 (MD/TD)	氢气阻挡性 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)
				粘度 (Pa·s)	温度 ($^\circ\text{C}$)				
实施例 157	A-25	182	163	11	192	28	4.2	1.0	1.7

[0393] 实施例 158 ~ 173、比较例 94 ~ 101

[0394] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机,将各成分按照表 27、表 28 记载的比例进行干混后,从主进料器供给。对于纤维状无机填充材料和非纤维状无机填充材料,从设置在挤出机下游的侧进料器供给。圆筒设定温度 260℃、螺杆旋转数设定为 200rpm,进行熔融混炼,将从模头吐出的肠状物立即用水浴冷却,利用股线切割机进行片粒化。将所获得的片粒在 80℃减压干燥 12 小时,利用注射成型(住友重机社制 SG75H-MIV、圆筒温度 260℃、模具温度 80℃)调制试验片。对各样品进行上述 (7)、(9)、(15) 和下述 (28) ~ (29) 的评价,结果示于表 27、表 28。

[0395] (28) 成型品的表面外观 1

[0396] 注射成型成 80×80×3(mm) 的磨成镜面的角板(薄膜浇口),对所获得的角板的表面,依据 JIS K7105 测定光泽度。

[0397] (29) 成型品的表面外观 2

[0398] 注射成型成 115×115×2(mm) 的磨成镜面角板(薄膜浇口),对所获得的角板的表面用肉眼观察荧光灯的反射像的鲜亮度,作为外观性的指标。判断基准如下。

[0399] A:清晰地观察到荧光灯的反射像。

[0400] B:稍微不清晰地观察到荧光灯的反射像。

[0401] C:能够观察到荧光灯的反射像,但是非常不清晰。

[0402] D:不能观察到荧光灯的反射像。

[0403] 不含有本发明的树枝状聚酯树脂的比较例 94 ~ 96,通过含无机填充材料,弯曲弹性模量高,具有高刚性,关于流动性不能说是充分的。比较例 97 是添加了直链状的液晶树脂的树脂组合物、比较例 98 是添加了不满足本发明的要件的树枝状聚酯树脂的树脂组合物,没有发现流动性的提高效果。比较例 99 ~ 101 是配合了具有与本发明不同结构的树枝状树脂的情况,虽然具有流动性的提高效果,但是发现大幅度的物性降低。与此相对,实施例的树脂组合物的刚性等的机械特性和流动性具有优异的平衡性,另外,模具转印性良好,因此成型品外观良好。

[0404]

表 27

		实施例																
		158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	
聚酰胺树脂	C-21 重量份	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C-21 重量份	100	—	—	—	50	—	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	C-23 重量份	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C-1 重量份	—	100	100	50	50	50	—	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	C-24 重量份	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
无机填充材料	D-4 重量份	100	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	70	70	70	
	D-5 重量份	—	—	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
非纤维状无机填充材料	D-6 重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	30	30	
	A-20 重量份	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A-25 重量份	2	2	2	2	2	2	2	—	—	—	—	—	—	1	2	5	
	A-1 重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	
	A-2 重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	
	A-5 重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	
	A-8 重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	
	A-9 重量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	
	流动长度	150	115	130	120	130	135	125	125	120	120	110	100	95	110	135	155	
抗拉强度	235	240	110	238	240	243	232	238	236	237	237	245	238	229	231	227		
弯曲弹性模量	15.4	16.2	6.0	15.8	15.9	15.4	14.7	15.3	15.4	15.4	15.3	15.7	15.2	14.9	15.0	15.0		
光泽度	92	82	90	90	91	92	90	90	90	91	90	87	80	90	92	92		
表面外观		A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

[0405]

表 28

			比较例									
			94	95	96	97	98	99	100	101		
聚酰胺树脂	C-22	重量份	—	—	50	50	50	50	50	50		
	C-1	重量份	100	100	50	50	50	50	50	50		
无机填充材料	D-4	重量份	100	—	100	100	100	100	100	70		
	D-5	重量份	—	80	—	—	—	—	—	—		
非纤维状无机填充材料	D-6	重量份	—	—	—	—	—	—	—	30		
	B-1	重量份	—	—	—	2	—	—	—	—		
添加剂	B-2	重量份	—	—	—	—	2	—	—	—		
	B-4	重量份	—	—	—	—	—	2	—	—		
	B-5	重量份	—	—	—	—	—	—	2	2		
流动长度			55	80	70	65	75	90	95	100		
抗拉强度			238	100	236	242	239	180	175	160		
弯曲弹性模量			16.0	5.9	15.5	16.0	15.8	14.7	14.6	13.8		
光泽度			54	70	88	75	78	69	70	72		
表面外观			D	C	A	B	B	C	C	C		

[0406] 参考例

[0407] 聚酰胺（酰胺基浓度为 7 以上）

[0408] C-25：熔点 223℃、98%硫酸 1g/dl 下的相对粘度 3.3 的尼龙 610 树脂（东丽制 CM2021）

[0409] C-26 :熔点 215℃、98%硫酸 1g/dl 下的相对粘度 3.4 的尼龙 612 树脂 (ダイセル・デグサ制“VESTAMID”D18)

[0410] 无机填充材料

[0411] D-7 :玻璃纤维、(日本电气硝子(株)制 T-747GH)

[0412] 实施例 174 ~ 186、比较例 102 ~ 108

[0413] 使用日本制钢所社制 TEX30 型双螺杆挤出机,将各成分按照表 29、表 30 记载的比例进行干混后,由主进料器(上游)和侧进料器(中游)分别供给。使圆筒设定温度为聚酰胺树脂的熔点 +20℃(实施例 186 是圆筒设定温度 290℃)、螺杆旋转数设定为 200rpm,进行熔融混炼,将从模头吐出的肠状物立即用水浴冷却,利用股线切割机进行片粒化。将所获得的片粒在 80℃减压干燥 12 小时后,利用注射成型(住友重机社制 SG75H-MIV、圆筒温度为聚酰胺树脂的熔点 +20℃、模具温度 80℃),调制试验片。对各样品进行上述(7)、(9)和下述(32)的评价,结果示于表 29、表 30。

[0414] (32) 耐防冻液性

[0415] 在长效防冻液(LLC)50%水溶液中,将 ASTM1 号哑铃片处理 130℃/1000 小时。根据处理前后的抗拉强度的变化,如下式那样,测定强度保持率,作为耐防冻液性的指标。

[0416] 强度保持率的计算方法

[0417] $(\text{处理后抗拉强度} - \text{处理前抗拉强度}) / \text{处理前抗拉强度} \times 100 = \text{强度保持率}(\%)$ 。

[0418] 由比较例 102 ~ 104 可知,通过使用酰胺基浓度为 7 以上的聚酰胺树脂,耐防冻液性提高,但是流动性大幅度降低。与其比较,实施例 174 ~ 186 的树脂组合物保持优异的抗拉强度和耐防冻液性,同时流动性大幅度提高。比较例 105 是使用直链状的液晶树脂的情况,比较例 106 是使用不满足本发明的要件的树枝状聚酯树脂的情况,但是都没有发现流动性的提高效果。比较例 107 和 108 是配合具有与本发明不同结构的树枝状树脂的情况,但是流动性的提高效果小。与此相对,实施例的树脂组合物的优异的耐防冻液性与流动性具有良好的平衡性。

[0419]

表 29

		实施例												
		174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186
酰胺基浓度为 7 以上的聚酰胺树脂	C-25	重量份	100	100	100	100	100	100		100	100	100	100	100
	C-26	重量份							100					
	C-19	重量份											20	
	C-5	重量份												20
纤维状无机填充材料	D-7	重量份	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	60	60
	A-20	重量份	2											
	A-21	重量份		2					2	1	5	2	2	2
	A-1	重量份			2									
树枝状聚酯树脂	A-2	重量份				2								
	A-5	重量份				2								
	A-8	重量份					2							
	A-9	重量份						2						
	流动长度	mm	110	120	110	100	100	90	100	80	140	80	120	100
	抗拉强度	MPa	160	165	160	160	160	160	160	165	160	200	180	170
耐防冻液性	抗拉强度	MPa	95	100	90	95	90	90	95	100	90	120	90	90
	强度保持率	%	59	61	56	59	56	56	59	61	56	60	50	53

[0420]

表 30

			比较例						
			102	103	104	105	106	107	108
酞胺基浓度为 7 以上的聚酞胺树脂	C-25	重量份	100			100	100	100	100
	C-26	重量份		100					
	C-19	重量份			100				
纤维状无机填充材料	D-7	重量份	50	50	50	50	50	50	50
	B-1	重量份				2			
	B-2	重量份					2		
	B-4	重量份						2	
	B-5	重量份							2
添加剂									
流动长度			50	40	100	45	45	60	60
抗拉强度			160	160	190	160	165	165	160
耐冷冻液性	抗拉强度	MPa	90	90	25	80	90	95	95
	强度保持率	%	56	56	13	50	55	58	59

[0421] 工业可利用性

[0422] 本发明的树枝状聚酯的各向异性小,剪切响应性优异,具有多个反应性官能基,因此富有与各种热塑性树脂的反应性和相溶性。因此,通过将本发明的树枝状聚酯配合在热塑性树脂中,可以显著提高薄壁流动性、刚性、气体阻挡性等。

[0423] 配合了本发明的树枝状聚酯的热塑性树脂组合物,利用通常的注射成型、挤出成型、压制成型等的成型方法,能够加工成具有优异的表面外观(色调)和机械性质、耐热性

和阻燃性的成型品、片材、管、膜、纤维等。其中,在具有薄壁部的巨大成型品、具有气体阻挡性的燃料罐等中,是有用的。