

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年7月18日(18.07.2013)



(10) 国際公開番号  
**WO 2013/105607 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C08G 69/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050319
- (22) 国際出願日: 2013年1月10日(10.01.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-003778 2012年1月12日(12.01.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 武尾 まゆみ (TAKEO, Mayumi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内 Kanagawa (JP). 加藤 智則 (KATOU, Tomonori); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/105607 A1

(54) Title: POLYETHER POLYAMIDE ELASTOMER

(54) 発明の名称: ポリエーテルポリアミドエラストマー

(57) Abstract: A polyether polyamide elastomer in which diamine constituent units are derived from a specific polyetherdiamine compound and a specific xylylenediamine and dicarboxylic acid constituent units are derived from an  $\alpha,\omega$ -linear aliphatic dicarboxylic acid having 8 to 20 carbon atoms.

(57) 要約: ジアミン構成単位が特定のポリエーテルジアミン化合物及びキシリレンジアミンに由来し、ジカルボン酸構成単位が炭素数8~20の $\alpha,\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来するポリエーテルポリアミドエラストマーである。

## 明 細 書

発明の名称： ポリエーテルポリアミドエラストマー

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性と結晶性及び柔軟性を有するポリエーテルポリアミドエラストマーに関する。

### 背景技術

[0002] 加硫による化学的な架橋点をもつゴムは、リサイクルができず高比重である。それに対し、熱可塑性エラストマーは結晶等による物理的な架橋点をハードセグメントとし、非晶部分をソフトセグメントとする相分離構造からなるため、容易に溶融成形加工ができ、リサイクルが可能で、低比重であるという特徴を有する。そのため、自動車部品、電気・電子部品、スポーツ用品等の分野で注目されている。

[0003] 熱可塑性エラストマーとして、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系等の種々の熱可塑性エラストマーが開発されている。その中でもポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系の熱可塑性エラストマーは比較的耐熱性に優れたエラストマーとして知られている。

[0004] 中でもポリアミドエラストマーは、柔軟性、低比重、耐摩擦・磨耗特性、弾性、耐屈曲疲労性、低温特性、成形加工性、耐薬品性に優れていることから、チューブ、ホース、スポーツ用品、シール・パッキン、自動車や電機、電子部品の材料として幅広く使用されている。

[0005] ポリアミドエラストマーとしては、ポリアミドをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリエーテルポリアミドエラストマー等が知られている。例として、特許文献1及び特許文献2にはポリアミド12などの脂肪族ポリアミドをベースとしたポリエーテルポリアミドエラストマーが開示されている。

### 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2004-161964号公報  
特許文献2：特開2004-346274号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

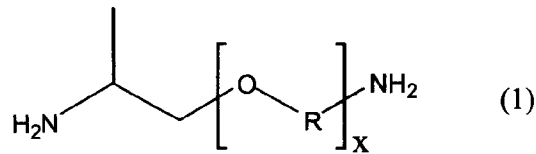
- [0007] 上記ポリエーテルポリアミドエラストマーについては、ポリアミド成分としてポリアミド12などの脂肪族ポリアミドが利用されており、ポリアミド成分が低融点であるために高温環境下で利用される用途では耐熱性が不十分である。
- [0008] 本発明の課題は、ポリアミドエラストマーの溶融成形性、強靱性、柔軟性、ゴム的な性質を保持したまま、さらに耐熱性を必要とする自動車や電機、電子部品の材料に好適な耐熱性ポリエーテルポリアミドエラストマーを提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ジアミン構成単位が特定のポリエーテルジアミン化合物及びキシリレンジアミンに由来し、ジカルボン酸構成単位が炭素数8～20の $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来するポリエーテルポリアミドエラストマーにより上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。
- [0010] すなわち、本発明によれば、ジアミン構成単位が下記一般式(1)で表されるポリエーテルジアミン化合物(A-1)及びキシリレンジアミン(A-2)に由来し、ジカルボン酸構成単位が炭素数8～20の $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来するポリエーテルポリアミドエラストマーが提供される。

[0011]

[化1]



[0012] (式(1)において、 $x$ は1～80の数値を表し、 $R$ はプロピレン基を表す。)

[0013] 本発明の好ましい様態は、以下の通りである。

1. キシリレンジアミン(A-2)が、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン又はこれらの混合物であること。
2. 炭素数8～20の $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸がセバシン酸であること。
3. ジアミン構成単位中のキシリレンジアミン(A-2)に由来する構成単位の割合が50～99.9モル%の範囲であること。
4. ポリエーテルポリアミドエラストマーの相対粘度が1.2～3.0であること。
5. ポリエーテルポリアミドエラストマーの融点が170℃～230℃であること。
6. ポリエーテルポリアミドエラストマーの、測定温度23℃、湿度50%RHにおける引張破断伸び率が100%以上であること。

### 発明の効果

[0014] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは、高い耐熱性を要求される自動車や電機、電子部品の材料に好適であり、既存のポリエーテルポリアミドエラストマーの溶融成形性、柔軟性、ゴムの性質を維持したまま、より高い結晶性、耐熱性を有する。

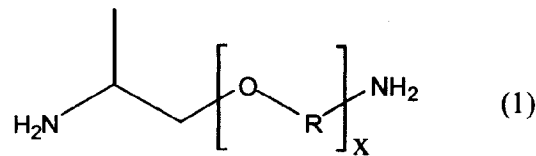
### 発明を実施するための形態

[0015] [ポリエーテルポリアミドエラストマー]

本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは、ジアミン構成単位が下

記一般式（１）で表されるポリエーテルジアミン化合物（Ａ－１）及びキシリレンジアミン（Ａ－２）に由来し、ジカルボン酸構成単位が炭素数８～２０の $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来することを特徴とする。

[0016] [化2]



[0017] (式（１）において、 $x$ は１～８０の数値を表し、 $R$ はプロピレン基を表す。)

[0018] (ジアミン構成単位)

本発明のポリアミエーテルポリアミドエラストマーを構成するジアミン構成単位は、前記一般式（１）で表されるポリエーテルジアミン化合物（Ａ－１）及びキシリレンジアミン（Ａ－２）に由来する。

[0019] <ポリエーテルジアミン化合物（Ａ－１）>

本発明のポリアミエーテルポリアミドエラストマーを構成するジアミン構成単位は、前記一般式（１）で表されるポリエーテルジアミン化合物（Ａ－１）に由来する構成単位を含む。本発明において使用されるポリエーテルジアミン化合物（Ａ－１）において、上記一般式（１）における $x$ の数値は１～８０、好ましくは１～４０、より好ましくは１～２０である。 $x$ の値が上記範囲より大きい場合、溶融重合の反応途中に生成する、キシリレンジアミンとジカルボン酸からなるオリゴマーやポリマーとの相溶性が低くなり、重合し難くなるため好ましくない。

また、上記一般式（１）における $R$ はプロピレン基を表す。 $-\text{OR}-$ で表されるオキシプロピレン基の構造は、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ のいずれであってもよい。

[0020] ポリエーテルジアミン化合物（Ａ－１）の重量平均分子量は、好ましくは１３２～５０００、より好ましくは１３２～３０００、さらに好ましくは１

32～2000である。ポリエーテルジアミン化合物の重量平均分子量が上記範囲内であれば、柔軟性やゴム弾性などのエラストマーとしての機能を発現するポリマーを得ることができる。

[0021] <キシリレンジアミン (A-2)>

本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーを構成するジアミン構成単位は、キシリレンジアミン (A-2) に由来する構成単位を含む。本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーのジアミン構成単位を構成するキシリレンジアミン (A-2) としては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン又はこれらの混合物が好ましく、メタキシリレンジアミン、又はメタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンの混合物であることがより好ましい。

ジアミン構成単位を構成するキシリレンジアミン (A-2) がメタキシリレンジアミンである場合、得られるポリエーテルポリアミドエラストマーは、柔軟性・結晶性に優れる。

ジアミン構成単位を構成するキシリレンジアミン (A-2) が、メタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンの混合物である場合、得られるポリエーテルポリアミドエラストマーは柔軟性・結晶性に優れ、さらに耐熱性、高弾性率を示す。

[0022] キシリレンジアミン (A-2) として、メタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンとの混合物を用いる場合には、メタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンの総量に対するパラキシリレンジアミンの割合は、好ましくは90モル%以下であり、より好ましくは1～80モル%、更に好ましくは5～70モル%である。パラキシリレンジアミンの割合が上記範囲であれば、得られるポリエーテルポリアミドエラストマーの融点が、該ポリエーテルポリアミドエラストマーの分解温度に近接せず、好ましい。

[0023] ジアミン構成単位を構成するポリエーテルジアミン化合物 (A-1) とキシリレンジアミン (A-2) の総量に対する、キシリレンジアミン (A-2) の割合、すなわち、ジアミン構成単位中のキシリレンジアミン (A-2)

由来の構成単位の割合は、50～99.9モル%が好ましく、より好ましくは70～99モル%、さらに好ましくは80～99モル%である。ジアミン構成単位中のキシリレンジアミン(A-2)由来の構成単位の割合が上記範囲内であれば、得られるポリエーテルポリアミドエラストマーは溶融成形性に優れ、さらに強度、弾性率などの機械的物性が優れたものとなる。

[0024] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーを構成するジアミン構成単位は、上述したように、前記一般式(1)で表されるポリエーテルジアミン化合物(A-1)及びキシリレンジアミン(A-2)に由来するが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、その他のジアミン化合物を共重合してもよい。

ポリエーテルジアミン化合物(A-1)及びキシリレンジアミン(A-2)以外のジアミン構成単位を構成しうるジアミン化合物としては、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン；1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(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(アミノメチル)デカリン、ビス(アミノメチル)トリシクロデカン等の脂環族ジアミン；ビス(4-アミノフェニル)エーテル、パラフェニレンジアミン、ビス(アミノメチル)ナフタレン等の芳香環を有するジアミン類等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

[0025] (ジカルボン酸構成単位)

本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーを構成するジカルボン酸構成単位は、炭素数8～20の $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する。該炭素数が20を超えるとポリエーテルポリアミドエラストマーの機械強度が不足する。

炭素数8～20の $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸等を例示できるが、これらの中でも結晶性、高弾性の観点からセバシン酸が好ましく使用される。これらのジカルボン酸は、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0026] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは、キシリレンジアミンと炭素数8～20の $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸から形成される高結晶性のポリアミドブロックをハードセグメントとし、ポリエーテルジアミン化合物(A-1)由来のポリエーテルブロックをソフトセグメントとすることで、溶融成形性及び成形加工性に優れ、さらに得られたエーテルポリアミドエラストマーは強靱性、柔軟性、結晶性、及び耐熱性に優れている。

[0027] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーの相対粘度は後述する方法により測定され、溶融成形性及び成形加工性の点から、好ましくは1.2～3.0の範囲、より好ましくは1.2～2.9の範囲、さらに好ましくは1.2～2.8の範囲である。相対粘度が上記範囲であることにより、成形加工性に優れたものとなる。

[0028] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーの融点は後述する方法により測定され、好ましくは170℃～230℃の範囲、より好ましくは170℃～225℃の範囲、さらに好ましくは170℃～220℃の範囲である。融点が上記範囲であることにより、耐熱性に優れたポリエーテルポリアミドエラストマーとなる。

[0029] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは、好ましくは、引張破断伸び率(測定温度23℃、湿度50%RH)が100%以上でかつ引張弾性率(測定温度23℃、湿度50%RH)が200MPa以上であり、より好ましくは、引張破断伸び率が150%以上でかつ引張弾性率が300MPa以上であり、さらに好ましくは、引張破断伸び率が200%以上でかつ引張弾性率が500MPa以上である。引張破断伸び率が100%以上であるこ

とにより、柔軟性に優れたポリエーテルポリアミドエラストマーとなる。また、引張弾性率が200MPa以上であることにより、柔軟性をもつと同時に機械強度にも優れたポリエーテルポリアミドエラストマーとなる。

[0030] ジアミン成分（ポリエーテルジアミン化合物（A-1）等のポリエーテルジアミンとキシリレンジアミン（A-2）等のジアミン）とジカルボン酸成分（炭素数8～20の $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸）のモル比（ジアミン成分/ジカルボン酸成分）は0.9～1.1の範囲が好ましく、0.93～1.07の範囲がより好ましく、0.95～1.05の範囲がさらに好ましく、0.97～1.02の範囲が特に好ましい。モル比が上記範囲内であれば、高分子量化が進行しやすくなる。

[0031] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーの製造は、特に限定されるものではなく、任意の方法、重合条件により行うことができる。例えば、ジアミン成分（キシリレンジアミン等）とジカルボン酸成分（セバシン酸等）とからなる塩を水の存在下に加圧状態で昇温し、加えた水及び縮合水を除きながら熔融状態で重合させる方法によりポリアミドエラストマーを製造することができる。また、ジアミン成分（キシリレンジアミン等）を熔融状態のジカルボン酸成分（セバシン酸等）に直接加えて、常圧下で重縮合する方法によってもポリエーテルポリアミドエラストマーを製造することができる。この場合、反応系を均一な液状状態で保つために、ジアミン成分をジカルボン酸成分に連続的に加え、その間、反応温度が生成するオリゴアミド及びポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合が進められる。重合温度は好ましくは150～300℃、より好ましくは160～280℃、さらに好ましくは170～260℃である。重合温度が上記温度範囲内であれば、重合反応が速やかに進行する。また、モノマーや重合途中のオリゴマー、ポリマー等の熱分解が起こりにくいため、得られるポリエーテルポリアミドエラストマーの性状が良好なものとなる。

[0032] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーの製造において、重合時間は通常1～5時間である。重合時間を上記範囲内とすることにより、ポリエ

ーテルポリアミドエラストマーの分子量を十分に上げることができ、さらに得られるポリマーの着色が抑えられるため、所望の物性を有するポリエーテルポリアミドエラストマーを得ることができる。

[0033] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは、リン原子含有化合物を添加して溶融重縮合（溶融重合）法により製造されることが好ましい。溶融重縮合法としては、常圧で溶融させたジカルボン酸成分中にジアミン成分（ジアミン成分の混合液が好ましい）を滴下し、縮合水を除きながら溶融状態で重合させる方法が好ましい。

[0034] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーの重縮合系内には、その特性が阻害されない範囲で、リン原子含有化合物を添加できる。

添加できるリン原子含有化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチル、フェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸等が挙げられ、これらの中でも特に次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム等の次亜リン酸金属塩がアミド化反応を促進する効果が高く、かつ着色防止効果にも優れるため好ましく用いられ、特に次亜リン酸ナトリウムが好ましい。本発明で使用できるリン原子含有化合物はこれらの化合物に限定されない。

重縮合系内に添加するリン原子含有化合物の添加量は、ポリエーテルポリアミドエラストマー中のリン原子濃度換算で1～1000ppmであることが好ましく、より好ましくは5～1000ppmであり、さらに好ましくは10～1000ppmである。ポリエーテルポリアミドエラストマー中のリ

ン原子濃度が1～1000ppmであれば、良好な外観を有し、且つ成形加工性の優れるポリエーテルポリアミドエラストマーを得ることができる。

[0035] また、本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーの重縮合系内には、リン原子含有化合物と併用してアルカリ金属化合物を添加することが好ましい。重縮合中のポリマーの着色を防止するためにはリン原子含有化合物を十分な量存在させる必要があるが、場合によってはポリマーのゲル化を招くおそれがあるため、アミド化反応速度を調整するためにもアルカリ金属化合物を共存させることが好ましい。アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属水酸化物やアルカリ金属酢酸塩が好ましい。本発明で用いることのできるアルカリ金属化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム等が挙げられるが、これらの化合物に限定されることなく用いることができる。

重縮合系内にアルカリ金属化合物を添加する場合、該化合物のモル数をリン原子含有化合物のモル数で除した値が0.5～1となるようにすることが好ましく、より好ましくは0.55～0.95であり、さらに好ましくは0.6～0.9である。上記範囲内であると、リン原子含有化合物のアミド化反応促進を適度に抑制する効果がある。従って、アミド化反応促進を抑制し過ぎることにより重縮合反応速度が低下し、ポリマーの熱履歴が増加してポリマーのゲル化が増大することを避けることができる。

[0036] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーの硫黄原子濃度は、好ましくは1～200ppmであり、より好ましくは10～150ppm、特に好ましくは20～100ppmである。硫黄原子濃度が上記の範囲であると、製造時にポリエーテルポリアミドエラストマーの黄色度（YI値）の増加を抑えることができるばかりでなく、ポリエーテルポリアミドエラストマーを溶融成形する際のYI値の増加を抑えることができ、得られる成形品のYI値を低くすることができる。

[0037] さらに、本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーを構成するジカル

ボン酸としてセバシン酸を使用する場合には、その硫黄原子濃度が1～200 ppmであることが好ましく、より好ましくは10～150 ppm、さらに好ましくは20～100 ppmである。硫黄原子濃度が上記の範囲であると、ポリエーテルポリアミドエラストマーを製造する際のY Iの増加を抑えることができる。また、ポリエーテルポリアミドエラストマーを溶融成形する際のY Iの増加を抑えることができ、得られる成形品のY Iを低くすることができる。

[0038] 同様に、本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーを構成するジカルボン酸としてセバシン酸を使用する場合には、そのナトリウム原子濃度が1～500 ppmであることが好ましく、より好ましくは10～300 ppm、さらに好ましくは20～200 ppmである。ナトリウム原子濃度が上記の範囲であると、ポリエーテルポリアミドエラストマーを製造する際の反応性が良く、適切な分子量範囲にコントロールしやすく、さらに、前述のアミド化反応速度調整の目的で配合するアルカリ金属化合物の使用量を少なくすることができる。また、ポリエーテルポリアミドエラストマーを溶融成形する際に粘度増加を抑制することができ、成形性が良好となると共に成形加工時にコゲの発生を抑制できることから、得られる成形品の品質が良好となる傾向にある。

[0039] このようなセバシン酸は、植物由来のものであることが好ましい。植物由来のセバシン酸は、不純物として硫黄化合物やナトリウム化合物を含有することから、植物由来のセバシン酸に由来する単位を構成単位とするポリエーテルアミドは、酸化防止剤を添加しなくてもY Iが低く、また、得られる成形品のY Iも低い。また、植物由来のセバシン酸は、不純物を過度に精製することなく使用することが好ましい。過度に精製する必要が無いので、コスト的にも優位である。

[0040] 植物由来の場合のセバシン酸の純度は、99～100質量%が好ましく、99.5～100質量%がより好ましく、99.6～100質量%がさらに好ましい。この範囲であると、得られるポリエーテルポリアミドエラストマ

一の品質が良く、重合に影響を及ぼさないため好ましい。

[0041] 例えば、セバシン酸が含有する1, 10-デカメチレンジカルボン酸等のジカルボン酸は、0~1質量%が好ましく、0~0.7質量%がより好ましく、0~0.6質量%がさらに好ましい。この範囲であると、得られるポリエーテルポリアミドエラストマーの品質が良く、重合に影響を及ぼさないため好ましい。

また、セバシン酸が含有するオクタン酸、ノナン酸、ウンデカン酸等のモノカルボン酸は、0~1質量%が好ましく、0~0.5質量%がより好ましく、0~0.4質量%がさらに好ましい。この範囲であると、得られるポリエーテルポリアミドエラストマーの品質が良く、重合に影響を及ぼさないため好ましい。

[0042] セバシン酸の色相 (APHA) は、100以下が好ましく、75以下がより好ましく、50以下がさらに好ましい。この範囲であると、得られるポリエーテルポリアミドエラストマーのYIが低くなるため、好ましい。なお、APHAは、日本油化学会 (Japan Oil Chemist's Society) の基準油脂分析試験法 (Standard Methods for the Analysis of Fats, Oils and Related Materials) により測定することができる。

[0043] 熔融重縮合で得られた本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは一旦取り出され、ペレット化された後、乾燥して使用される。また更に重合度を高めるために固相重合しても良い。乾燥乃至固相重合で用いられる加熱装置としては、連続式の加熱乾燥装置やタンブルドライヤー、コニカルドライヤー、ロータリードライヤー等と称される回転ドラム式の加熱装置およびナウタミキサーと称される内部に回転翼を備えた円錐型の加熱装置が好適に使用できるが、これらに限定されることなく公知の方法、装置を使用することができる。

[0044] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーには、その特性が阻害されない範囲で、艶消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、核剤、可塑

剤、難燃剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等の添加剤を、必要に応じて添加することができる。

[0045] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂とブレンドしてもよく、これらの樹脂の耐衝撃性、弾性及び柔軟性を改良することができる。

[0046] ポリアミド樹脂としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、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）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンアゼラミド（ナイロン69）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン116）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリヘキサメチレンテレフタラミド（ナイロン6T（Tは、テレフタル酸成分単位を表す。以下において同じ））、ポリヘキサメチレンイソフタラミド（ナイロン6I（Iは、イソフタル酸成分単位を表す。以下において同じ））、ポリヘキサメチレンテレフタルイソフタルアミド（ナイロン6TI）、ポリヘプタメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6（MXDは、m-キシリレンジアミン成分単位を表す。以下において同じ））、ポリメタキシリレンセバカミド（ナイロンMXD10）、ポリパラキシリレンセバカミド（ナイロンPXD10（PXDは、p-キシリレンジアミン成分単位を表す。））、1,3-又は1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンとアジピン酸を重縮合して得られるポリアミド樹脂（ナイロン1,3-／1,4-BAC6（BACは、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン成分単位を表す。））及びこれらの共重合アミドなどを使用することができる。

[0047] ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-1,4-シクロヘキサジメチレン-テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキレート樹脂、ポリエチレン-2,6-ナフタレ

ンジカルボキシレートテレフタレート共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート-4, 4'-ビフェニルジカルボキシレート共重合樹脂、ポリ-1, 3-プロピレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂等がある。より好ましいポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂が挙げられる。

[0048] ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、超低密度ポリエチレン (VLDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) などのポリエチレン；プロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン又は $\alpha$ -オレフィンとのランダム若しくはブロック共重合体などのポリプロピレン；これらの2種以上の混合物などが挙げられる。ポリエチレンの多くは、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。

またポリオレフィン樹脂には、少量のアクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有単量体によって変性された変性ポリオレフィン樹脂が含まれる。変性は、通常、共重合又はグラフト変性によって行われる。

[0049] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーをポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂等の上記熱可塑性樹脂とブレンドして使用することで、射出成形、押出成形、ブロー成形などの成形方法により、強靱性、柔軟性、耐衝撃性に優れた成形体を得ることができる。

## 実施例

[0050] [物性測定、成形、評価方法]

以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明する。なお本発明における評価のための測定は以下の方法により行った。

[0051] 1) 相対粘度 ( $\eta_r$ )

試料0. 2 gを精秤し、96%硫酸20 mlに20~30℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に溶液5 mlを取り、25℃の恒温槽中で10分間放置後、落下時間(t)を測定した。また、96%硫酸そのものの落下時間(t0)も同様に測定した。t及びt0から次式(2)により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = t / t_0 \quad (2)$$

[0052] 2) 数平均分子量(Mn)

まず試料をフェノール/エタノール混合溶媒及び、ベンジルアルコール溶媒にそれぞれ溶解させ、カルボキシル末端基濃度とアミノ末端基濃度を塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液の中和滴定により求めた。数平均分子量は、アミノ末端基濃度及びカルボキシル末端基濃度の定量値から次式により求めた。

$$\text{数平均分子量} = 2 \times 1000000 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$$

[NH<sub>2</sub>] : アミノ末端基濃度 (μeq/g)

[COOH] : カルボキシル末端基濃度 (μeq/g)

[0053] 3) 示差走査熱量測定(ガラス転移温度、結晶化温度及び融点)

JIS K-7121、K-7122に準じて行った。(株)島津製作所製DSC-60を用い、各試料をDSC測定パンに仕込み、窒素雰囲気下にて昇温速度10℃/分で300℃まで昇温し、急冷する前処理を行った後に測定を行った。測定条件は、昇温速度10℃/分で、300℃で5分保持した後、降温速度-5℃/分で100℃まで測定を行い、ガラス転移温度T<sub>g</sub>、結晶化温度T<sub>ch</sub>及び融点T<sub>m</sub>を求めた。

[0054] 4) 引張試験(引張弾性率及び引張破断伸び率)

JIS K-7161に準じて行った。作製した厚さ100 μmのフィルムを10 mm×100 mmに切り出して試験片とした。(株)東洋精機製作所製ストログラフを用いて、測定温度23℃、湿度50%RH、チャック間距離50 mm、引張速度50 mm/minの条件で引張試験を実施し、引張弾性率及び引張破断伸び率を求めた。

## [0055] [実施例1]

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3 Lの反応容器にセバシン酸(SA) 809.00 g、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.6306 g及び酢酸ナトリウム0.4393 gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20 ml/分で供給しながら170℃で溶融させた。260℃まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(三菱ガス化学株式会社製、以下、MXDAと略することがある) 517.56 gとポリエーテルジアミン(米国HUNTSMAN社製、商品名:JEFFAMINE D-230:前記一般式(1)で表され、xの概数は2.5、概略分子量は230である(カタログ値)) 46.00 gの混合液を滴下し約2時間重合を行い、ポリエーテルポリアミドエラストマーを得た: $\eta_r = 1.45$ 、 $[\text{COOH}] = 102.68 \mu\text{eq/g}$ 、 $[\text{NH}_2] = 33.42 \mu\text{eq/g}$ 、 $M_n = 14695$ 、 $T_g = 36.0^\circ\text{C}$ 、 $T_{ch} = 115.6^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 187.5^\circ\text{C}$ 。

得られたポリエーテルポリアミドエラストマーを用いて、温度245℃で押出成形を行い、厚さ約100  $\mu\text{m}$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表1に示す。

## [0056] [実施例2]

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3 Lの反応容器にセバシン酸(SA) 809.00 g、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.6512 g及び酢酸ナトリウム0.4536 gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20 ml/分で供給しながら170℃で溶融させた。260℃まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(MXDA) 517.56 gとポリエーテルジアミン(米国HUNTSMAN社製、商品名:JEFFAMINE D-400:前記一般式(1)で表され、xの概数は6.1、概略分子量は400である(カタログ値)) 86.00 gの混合液を滴下し約2時間重合を行い、ポリエーテルポリアミドエラストマーを得た: $\eta_r = 1.42$ 、 $[\text{COOH}] = 92.57 \mu\text{eq/g}$ 、[

$[NH_2] = 51.78 \mu eq/g$ 、 $M_n = 13855$ 、 $T_g = 35.2^\circ C$ 、 $T_{ch} = 110.1^\circ C$ 、 $T_m = 187.4^\circ C$ 。

得られたポリエーテルポリアミドエラストマーを用いて、温度 $245^\circ C$ で押出成形を行い、厚さ約 $100 \mu m$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表1に示す。

[0057] (比較例1)

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3Lの反応容器にセバシン酸 $809.0 g$ 、次亜リン酸ナトリウム一水和物 $0.6210 g$ 及び酢酸ナトリウム $0.4325 g$ を仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを $20 ml/分$ で供給しながら $170^\circ C$ で溶融させた。 $260^\circ C$ まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン $544.80 g$ を滴下し約2時間重合を行い、ポリアミドを得た： $\eta_r = 1.80$ 、 $[COOH] = 88.5 \mu eq/g$ 、 $[NH_2] = 26.7 \mu eq/g$ 、 $M_n = 17300$ 、 $T_g = 61.2^\circ C$ 、 $T_{ch} = 114.1^\circ C$ 、 $T_m = 191.5^\circ C$ 。

得られたポリアミドを用いて、温度 $220^\circ C$ で押出成形を行い、厚さ約 $100 \mu m$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表1に示す。

[0058] (比較例2)

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3Lの反応容器にアジピン酸(AA) $643.06 g$ 、次亜リン酸ナトリウム一水和物 $0.5658 g$ 及び酢酸ナトリウム $0.3941 g$ を仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを $20 ml/分$ で供給しながら $170^\circ C$ で溶融させた。 $260^\circ C$ まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(MXDA) $568.18 g$ とポリエーテルジアミン(米国HUNTSMAN社製、商品名：JEFFAMINE D-230) $50.50 g$ の混合液を滴下し約2時間重合を行い、ポリエーテルポリアミドエラストマーを得た： $\eta_r = 1.45$ 、 $[COOH] = 85.08 \mu eq/g$ 、 $[NH_2] = 40.30 \mu eq/g$ 、 $M_n = 15951$ 、 $T_g = 83.2^\circ C$ 、 $T_{ch} = 138.5^\circ C$

、 $T_m = 232.8^\circ\text{C}$ 。

得られたポリエーテルポリアミドエラストマーを用いて、温度 $260^\circ\text{C}$ で押出成形を行い、厚さ約 $100\ \mu\text{m}$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表1に示す。

[0059] (比較例3)

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3Lの反応容器にアジピン酸(AA)628.45g、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.5750g及び酢酸ナトリウム0.4005gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを $20\ \text{ml}/\text{分}$ で供給しながら $170^\circ\text{C}$ で溶融させた。 $260^\circ\text{C}$ まで徐々に昇温しながら、そこへ三菱ガス化学(株)製メタキシリレンジアミン(MXDA)555.26gとポリエーテルジアミン(米国HUNTSMAN社製、商品名:JEFFAMINE D-400)92.27gの混合液を滴下し約2時間重合を行い、ポリエーテルポリアミドエラストマーを得た: $\eta_r = 1.43$ 、 $[\text{COOH}] = 92.57\ \mu\text{eq}/\text{g}$ 、 $[\text{NH}_2] = 51.78\ \mu\text{eq}/\text{g}$ 、 $M_n = 13855$ 、 $T_g = 74.7^\circ\text{C}$ 、 $T_{ch} = 129.7^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 232.5^\circ\text{C}$ 。

得られたポリエーテルポリアミドエラストマーを用いて、温度 $260^\circ\text{C}$ で押出成形を行い、厚さ約 $100\ \mu\text{m}$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表1に示す。

[0060] [表1]

表1

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
組成比率 (モル比)	MXDA	95	95	100	95	95
	D-230	5	-	-	5	-
	D-400	-	5	-	-	5
	SA	100	100	100	-	-
	AA	-	-	-	100	100
ガラス転移温度( $^\circ\text{C}$ )		36.0	35.2	61.2	83.2	74.7
融点( $^\circ\text{C}$ )		187.5	187.4	191.5	232.8	232.5
相対粘度		1.45	1.42	1.80	1.45	1.43
引張破断伸び率(%)		379.1	330.4	45.0	3.0	2.0
引張弾性率(MPa)		977	582	1700	3226	3019

## [0061] [実施例3]

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3 Lの反応容器にセバシン酸(SA) 809.00 g、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.6229 g及び酢酸ナトリウム0.4339 gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20 ml/分で供給しながら170℃で溶融させた。260℃まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(MXDA) 377.55 gとパラキシリレンジアミン(PXDA) 161.81 g(モル比(MXDA/PXDA)=70/30)、及びポリエーテルジアミン(米国HUNTSMAN社製、商品名:JEFFAMINE D-230) 9.20 gの混合液を滴下し約2時間重合を行い、ポリエーテルポリアミドエラストマーを得た: $\eta_r=1.49$ 、 $[\text{COOH}]=93.33 \mu\text{eq/g}$ 、 $[\text{NH}_2]=48.62 \mu\text{eq/g}$ 、 $M_n=14089$ 、 $T_g=61.2^\circ\text{C}$ 、 $T_{ch}=103.4^\circ\text{C}$ 、 $T_m=210.0^\circ\text{C}$ 。

得られたポリエーテルポリアミドエラストマーを用いて、温度255℃で押出成形を行い、厚さ約100  $\mu\text{m}$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表2に示す。

## [0062] [実施例4]

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3 Lの反応容器にセバシン酸(SA) 809.00 g、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.6306 g及び酢酸ナトリウム0.4393 gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20 ml/分で供給しながら170℃で溶融させた。260℃まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(MXDA) 362.29 gとパラキシリレンジアミン(PXDA) 155.27 g(モル比(MXDA/PXDA)=70/30)、及びポリエーテルジアミン(米国HUNTSMAN社製、商品名:JEFFAMINE D-230) 46.00 gの混合液を滴下し約2時間重合を行い、ポリエーテルポリアミドエラストマーを得た: $\eta_r=1.47$ 、 $[\text{COOH}]=45.35 \mu\text{eq/g}$ 、 $[\text{NH}_2]=81.94 \mu\text{eq/g}$ 、 $M_n=15712$ 、 $T_g=6$

0. 1°C、 $T_{ch}=101.1^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m=208.5^{\circ}\text{C}$ 。

得られたポリエーテルポリアミドエラストマーを用いて、温度255°Cで押出成形を行い、厚さ約100 $\mu\text{m}$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表2に示す。

[0063] [実施例5]

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3Lの反応容器にセバシン酸(SA)809.00g、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.6595g及び酢酸ナトリウム0.4594gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20ml/分で供給しながら170°Cで溶融させた。260°Cまで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(MXDA)305.09gとパラキシリレンジアミン(PXDA)130.75g(モル比(MXDA/PXDA)=70/30)、及びポリエーテルジアミン(米国HUNTSMAN社製、商品名:JEFFAMINE D-230)184.00gの混合液を滴下し約2時間重合を行い、ポリエーテルポリアミドエラストマーを得た: $\eta_r=1.35$ 、 $[\text{COOH}]=92.43\mu\text{eq/g}$ 、 $[\text{NH}_2]=64.77\mu\text{eq/g}$ 、 $M_n=12723$ 、 $T_g=32.1^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{ch}=80.9^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m=192.3^{\circ}\text{C}$ 。

得られたポリエーテルポリアミドエラストマーを用いて、温度225°Cで押出成形を行い、厚さ約100 $\mu\text{m}$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表2に示す。

[0064] [実施例6]

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3Lの反応容器にセバシン酸(SA)809.00g、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.6512g及び酢酸ナトリウム0.4536gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20ml/分で供給しながら170°Cで溶融させた。260°Cまで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(MXDA)362.29gとパラキシリレンジアミン(PXDA)155.27g(モル比(MXDA/PXDA)=70/30)、及びポリエーテルジアミ

ン（米国HUNTSMAN社製、商品名：JEFFAMINE D-400）86.00gの混合液を滴下し約2時間重合を行い、ポリエーテルポリアミドエラストマーを得た： $\eta_r = 1.45$ 、 $[\text{COOH}] = 108.95 \mu\text{eq/g}$ 、 $[\text{NH}_2] = 32.43 \mu\text{eq/g}$ 、 $M_n = 14146$ 、 $T_g = 55.6^\circ\text{C}$ 、 $T_{ch} = 94.0^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 207.4^\circ\text{C}$ 。

得られたポリエーテルポリアミドエラストマーを用いて、温度255°Cで押出成形を行い、厚さ約100 $\mu\text{m}$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表2に示す。

[0065]（比較例4）

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3Lの反応容器にセバシン酸829.2g、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.6365g及び酢酸ナトリウム0.4434gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20ml/分で供給しながら170°Cで溶融させた。260°Cまで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン（MXDA）390.89gとパラキシリレンジアミン（PXDA）167.53g（モル比（MXDA/PXDA=70/30））の混合液を滴下し約2時間重合を行い、ポリアミドを得た： $\eta_r = 2.20$ 、 $[\text{COOH}] = 81.8 \mu\text{eq/g}$ 、 $[\text{NH}_2] = 26.9 \mu\text{eq/g}$ 、 $M_n = 18400$ 、 $T_g = 65.9^\circ\text{C}$ 、 $T_{ch} = 100.1^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 213.8^\circ\text{C}$ 。

得られたポリアミドを用いて、温度240°Cで押出成形を行い、厚さ約100 $\mu\text{m}$ の無延伸フィルムを作成した。このフィルムを用いて引張物性を評価した結果を表2に示す。

[0066]

[表2]

表2

		実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4
組成比率 (モル比)	MXDA+PXDA	99	95	80	95	100
	(MXDA/PXDAモル比)	(70/30)	(70/30)	(70/30)	(70/30)	(70/30)
	D-230	1	5	20	-	-
	D-400	-	-	-	5	-
	SA	100	100	100	100	100
ガラス転移温度(°C)		61.2	60.1	32.1	55.6	65.9
融点(°C)		210.0	208.5	192.3	207.4	213.8
相対粘度		1.49	1.47	1.35	1.45	2.20
引張破断伸び率(%)		202.5	207.3	301.3	299.0	3.4
引張弾性率(MPa)		1783	1641	480	570	2030

[0067] 実施例1～6の結果より、本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーはポリアミドが有するガラス転移温度や融点を適度に維持しつつ、優れた柔軟性を有するものとなる。すなわち、本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは、高い融点を有することから溶融成形性、耐熱性に優れ、引張破断伸び率が優れることから柔軟性に優れ、優れた引張破断伸び率と適度な弾性率を併せ持つことから機械強度に優れる材料であることがわかる。

また本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは、芳香環含有ポリアミドに由来する高い結晶性も有している。

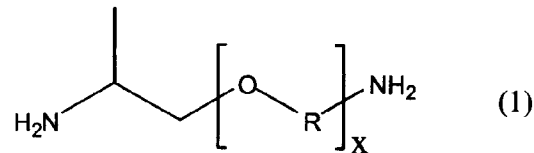
### 産業上の利用可能性

[0068] 本発明のポリエーテルポリアミドエラストマーは、溶融成形性、結晶性、柔軟性、強靱性などに優れ、耐熱性に優れる新規なポリエーテルポリアミドエラストマーであって、各種工業部品、機械・電気精密機器のギア・コネクタ、自動車のエンジン回りの燃料チューブ、コネクタ部品、摺動部品、ベルト、ホース、消音ギア等の電気・電子用部品、スポーツ用品等に使用できる。

## 請求の範囲

[請求項1] ジアミン構成単位が下記一般式（1）で表されるポリエーテルジアミン化合物（A-1）及びキシリレンジアミン（A-2）に由来し、ジカルボン酸構成単位が炭素数8～20の $\alpha$ ， $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来するポリエーテルポリアミドエラストマー。

[化1]



（式（1）において、 $x$ は1～80の数値を表し、 $R$ はプロピレン基を表す。）

[請求項2] キシリレンジアミン（A-2）が、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン又はこれらの混合物である請求項1に記載のポリエーテルポリアミドエラストマー。

[請求項3] キシリレンジアミン（A-2）が、メタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンの混合物である請求項1又は2に記載のポリエーテルポリアミドエラストマー。

[請求項4] キシリレンジアミン（A-2）が、メタキシリレンジアミンである請求項1又は2に記載のポリエーテルポリアミドエラストマー。

[請求項5] 炭素数8～20の $\alpha$ ， $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸が、セバシン酸である請求項1～4のいずれかに記載のポリエーテルポリアミドエラストマー。

[請求項6] ジアミン構成単位中のキシリレンジアミン（A-2）に由来する構成単位の割合が、50～99.9モル%である請求項1～5のいずれかに記載のポリエーテルポリアミドエラストマー。

[請求項7] ポリエーテルポリアミドエラストマーの相対粘度が、1.2～3.0である請求項1～6のいずれかに記載のポリエーテルポリアミドエ

ラストマー。

[請求項8]       ポリエーテルポリアミドエラストマーの融点が、170℃～230℃である請求項1～7のいずれかに記載のポリエーテルポリアミドエラストマー。

[請求項9]       ポリエーテルポリアミドエラストマーの、測定温度23℃、湿度50%RHにおける引張破断伸び率が100%以上である請求項1～8のいずれかに記載のポリエーテルポリアミドエラストマー。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050319

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/40 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G69/00-69/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 08-208833 A (Terumo Corp.), 13 August 1996 (13.08.1996), claims; paragraphs [0017], [0018], [0026] (Family: none)	1-6, 8, 9 7
X	JP 06-335522 A (Terumo Corp.), 06 December 1994 (06.12.1994), claims; paragraphs [0007], [0014], [0017], [0039] to [0041] & EP 600793 A1 & DE 69308764 C & DE 69308764 D	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 February, 2013 (06.02.13)Date of mailing of the international search report  
19 February, 2013 (19.02.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050319

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 03-237131 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 23 October 1991 (23.10.1991), claims; page 3, lower right column, line 9 to page 4, lower right column, line 10; page 6, lower right column, line 2 to page 7, upper column (Family: none)	1-9
A	JP 05-320336 A (Fuji Kasei Kogyo Co., Ltd.), 03 December 1993 (03.12.1993), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 04-018419 A (Texaco Chemical Co.), 22 January 1992 (22.01.1992), entire text & US 5091572 A                      & US 5138097 A & EP 432943 A2                      & DE 69009949 C & DE 69009949 D	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G69/40(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G69/00-69/50		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 08-208833 A (テルモ株式会社) 1996.08.13, 特許請求の範囲、【0017】、【0018】、【0026】 (ファミリーなし)	1-6, 8, 9 7
X	JP 06-335522 A (テルモ株式会社) 1994.12.06, 特許請求の範囲、【0007】、【0014】、【0017】、 【0039】～【0041】 & EP 600793 A1 & DE 69308764 C & DE 69308764 D	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.02.2013	国際調査報告の発送日 19.02.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J   5085

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 03-237131 A (三菱化成株式会社) 1991.10.23, 特許請求の範囲、第3頁右下欄9行~第4頁右下欄10行、 第6頁右下欄2行~第7頁上欄 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 05-320336 A (富士化成工業株式会社) 1993.12.03, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 04-018419 A (テキサコ・ケミカル・カンパニー) 1992.01.22, 全文 & US 5091572 A & US 5138097 A & EP 432943 A2 & DE 69009949 C & DE 69009949 D	1-9