

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-193344
(P2012-193344A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 67/00 (2006.01)	CO8L 67/00	4F070
CO8L 33/04 (2006.01)	CO8L 33/04	4J002
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	
CO8J 3/24 (2006.01)	CO8J 3/24	CEYZ
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2012-33732 (P2012-33732)
 (22) 出願日 平成24年2月20日 (2012.2.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-46040 (P2011-46040)
 (32) 優先日 平成23年3月3日 (2011.3.3)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000219266
 東レ・デュポン株式会社
 東京都中央区日本橋本町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100104950
 弁理士 岩見 知典
 (72) 発明者 山田 洋輔
 愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804
 番地の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 常峯 邦夫
 愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804
 番地の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内
 Fターム(参考) 4F070 AA32 AA47 AA52 AC37 AC44
 AC56 AE03 AE08 GA05 GB09
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】柔軟性を維持しながらも高い耐熱性を有し、成形加工性にも優れた耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】特定の共重合ポリエステル樹脂(A)80~20重量%と、ポリアルキレンフタレートポリエステル重合体および/または共重合体(b1)および架橋可能なポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレート共重合体、ポリエチレン/(メタ)アクリレート共重合体から選ばれた少なくとも一種の(共)重合体(b2)との混合物を、ラジカル発生剤の存在下に押出成形機内で熔融混合する際に動的架橋された熱可塑性エラストマ(B)20~80重量%を混合してなる熱可塑性エラストマ樹脂組成物100重量部に対して、耐熱剤(C)を0.01~5重量部を配合してなる耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構成するジカルボン酸成分が、テレフタル酸またはそのエステル形成誘導体 (a 1) と、少なくとも 1 種以上のテレフタル酸以外のジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体 (a 2) とから成り、その割合 (a 1) / (a 2) が 0 . 2 ~ 7 . 0 である共重合ポリエステル樹脂 (A) 8 0 ~ 2 0 重量%と、ポリアルキレンフタレートポリエステル重合体および/または共重合体 (b 1) 1 0 ~ 5 0 重量%および架橋可能なポリ (メタ) アクリレート、(メタ) アクリレート共重合体、ポリエチレン / (メタ) アクリレート共重合体から選ばれた少なくとも一種の (共) 重合体 (b 2) 5 0 ~ 9 0 重量%との混合物を、ラジカル発生剤の存在下に押出成形機内で溶融混合する際に動的架橋された熱可塑性エラストマ (B) 2 0 ~ 8 0 重量%を混合してなる熱可塑性エラストマ樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、耐熱剤 (C) を 0 . 0 1 ~ 5 重量部を配合してなることを特徴とする耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

10

【請求項 2】

前記熱可塑性エラストマ樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、さらにポリアミド樹脂 (D) 0 . 5 ~ 1 0 重量部を配合してなることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記動的架橋されたポリ (メタ) アクリレート、(メタ) アクリレート共重合体、ポリエチレン / (メタ) アクリレート共重合体から選ばれた少なくとも一種の (共) 重合体 (b 2) が、ポリアクリレートエラストマおよび/またはポリエチレンアクリレートエラストマであることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

20

【請求項 4】

前記耐熱剤 (C) が、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤からなる群より選ばれた 1 種または 2 種以上及び/またはポリアミド樹脂からなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、さらに硬質ポリエステル樹脂 (E) 0 ~ 2 5 重量部を配合してなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

30

【請求項 6】

前記硬質ポリエステル樹脂 (E) が、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート及び、それらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 5 に記載の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

【請求項 7】

前記熱可塑性エラストマ樹脂組成物 1 0 0 重量部に対し、シリコン含有重合体 (F) 0 . 1 ~ 1 4 重量部を配合してなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

40

【請求項 8】

J I S K 7 1 1 3 に従って測定した引張破断伸びの値が 2 0 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

【請求項 9】

1 4 0 雰囲気下における引張破断伸び (J I S K 7 1 1 3 (1 9 9 5 年版)) 保持率半減時間が 2 5 0 0 時間以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

【請求項 1 0】

1 6 0 雰囲気下における引張破断伸び (J I S K 7 1 1 3 (1 9 9 5 年版)) 保持率

50

半減時間が1500時間以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、柔軟性を維持しながらも高い耐熱性を有し、成形加工性にも優れた耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

結晶性芳香族ポリエステル単位をハードセグメントとし、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールのような脂肪族ポリエーテル単位またはポリラク톤のような脂肪族ポリエステル単位をソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体は、成形加工性、耐衝撃性、弾性回復性、柔軟性などの機械的性質、高温特性、接着性等多くの点が優れており、これらのバランスが高いため、その用途を、シート、フィルム、繊維などの産業資材や自動車および電気・電子部品に拡大してきた。

10

【0003】

しかし、一般的にポリエーテルエステルブロック共重合体の柔軟性は、ソフトセグメント比率が多いほど柔軟となる一方、その耐熱性はハードセグメント比率が高いほど良好となる性質がある。この性質により耐熱性の必要な用途では高硬度のポリエーテルエステルブロック共重合体を使用されることになり、より柔軟性と耐熱性の必要な用途には、未だに架橋ゴムが使用されているという状況にある。したがって、柔軟なポリエーテルエステルブロック共重合体は耐熱性要求の低い部位への適用に留まっているのが実状である。しかるに、近年では、自動車部品や産業用資材においても環境問題への配慮から、耐熱性と柔軟性を兼ね備えた熱可塑性エラストマの提供が求められており、そのためポリエステルブロック共重合体においても、耐熱性の改良検討や、耐熱性と柔軟性を兼ね備えた熱可塑性エラストマの開発が種々報告されている。

20

【0004】

例えば、ポリエーテルエステルブロック共重合体に、ポリアミド樹脂とヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤および/またはリン系酸化防止剤を添加したブロックポリエーテルエステル共重合体組成物(例えば、特許文献1参照)、およびポリエステル系エラストマに、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および/またはポリアミド樹脂を添加したポリエステルエラストマ樹脂組成物(例えば、特許文献2参照)が提案されているが、このような構成では、基本的にポリエーテルエステルブロック共重合体である限り、ある程度の耐熱性改善はできても、柔軟性と耐熱性を高いレベルで満足させることが難しかった。

30

【0005】

また、熱可塑性コポリエステルエラストマとエポキシ基含有および/またはカルボキシ基含有(メタ)アクリレート共重合体ゴムとを溶融混練で動的架橋させた熱可塑性エラストマ組成物(例えば、特許文献3参照)、および熱可塑性ポリエステルエラストマとアクリルゴムと分子内に2つ以上の二重結合基を有するアクリルオリゴマーとを公知の架橋剤の存在下で動的架橋させた熱可塑性エラストマ組成物(例えば、特許文献4参照)が提案されている。これらの従来技術によると、たしかに柔軟性と耐熱性を高いレベルで満足させることが出来るものの、架橋反応のために粘度が非常に高くなってしまい、成形加工性に劣るという問題があった。

40

【0006】

上記の問題を解決するため、ポリエステルブロック共重合体と動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物と耐熱剤を特定の割合で配合してなる耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物(例えば、特許文献5)が提案されている。しかし、この従来技術によれば、たしかに柔軟性と耐熱性、成形加工性をバランスよく発現するものの、近年求められてきているより高度な耐熱性の要求を満足するものではなかった。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平2-173059号公報

【特許文献2】特開平11-323109号公報

【特許文献3】特開平1-306447号公報

【特許文献4】特開2010-7011号公報

【特許文献5】特開2009-29990号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するために検討した結果達成されたものである。

【0009】

したがって、本発明の目的は、柔軟性を維持しながらも高い耐熱性を有し、成形加工性にも優れた耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記の目的を達成するために誠意検討した結果、特定の共重合ポリエステル樹脂に対し、特定の動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物と特定の耐熱剤を配合することにより、上記の目的が初めて達成されることを見出し本発明に到達した。

【0011】

すなわち本発明によれば、構成するジカルボン酸成分が、テレフタル酸またはそのエステル形成誘導体(a1)の他に、少なくとも1種以上のテレフタル酸以外のジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体(a2)とから成り、その割合(a1)/(a2)が0.2~7.0である共重合ポリエステル樹脂(A)80~20重量%と、ポリアルキレンフタレートポリエステル重合体および/または共重合体(b1)10~50重量%および架橋可能なポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレート共重合体、ポリエチレン/(メタ)アクリレート共重合体から選ばれた少なくとも一種の(共)重合体(b2)50~90重量%との混合物を、ラジカル発生剤の存在下に押出成形機内で溶融混合する際に動的架橋された熱可塑性エラストマ(B)20~80重量%を混合してなる熱可塑性エラストマ樹脂組成物100重量部に対して、耐熱剤(C)を0.01~5重量部を配合してなることを特徴とする耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物が提供される。

【0012】

なお、本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物においては、前記耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物100重量部に対して、さらにポリアミド樹脂(D)0.5~10重量部を配合してなること、

前記動的架橋されたポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレート共重合体、ポリエチレン/(メタ)アクリレート共重合体から選ばれた少なくとも一種の(共)重合体(b2)が、ポリアクリレートエラストマおよび/またはポリエチレンアクリレートエラストマであること、

前記耐熱剤(C)が、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤からなる群より選ばれた1種または2種以上からなること、

前記耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物100重量部に対して、さらに硬質ポリエステル樹脂(D)0~25重量部を配合してなること、

前記硬質ポリエステル樹脂(E)がポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート及び、それらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であること、

前記耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物100重量部に対し、シリコーン含有重合体(F

10

20

30

40

50

) 0.1 ~ 1.4 重量部を配合してなること、

JIS K 7113 (1995年版)に従って測定した引張破断伸びの値が200%以上であること、

140 雰囲気下における引張破断伸び(JIS K 7113 (1995年版))保持率半減時間が2500時間以上であること、

160 雰囲気下における引張破断伸び(JIS K 7113 (1995年版))保持率半減時間が1500時間以上であること

が、いずれも好ましい条件であり、これらの条件を適応することにより、一層優れた効果の取得を期待することができる。

【発明の効果】

10

【0013】

本発明によれば、特定の共重合ポリエステル樹脂に対し、特定の動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物と特定の耐熱剤を配合することではじめて、柔軟性を維持しながらも高い耐熱性を有するばかりか、成形加工性にも優れた耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について詳述する。

【0015】

本発明に用いられる共重合ポリエステル樹脂(A)は、主として芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体から形成されるポリエステルであり、芳香族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、および3-スルホイソフタル酸ナトリウムなどが挙げられる。主として芳香族ジカルボン酸を用いるが、必要によっては、芳香族ジカルボン酸の一部を、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシルジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸や、アジピン酸、コハク酸、シュウ酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、およびダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸に置換してもよい。ジカルボン酸のエステル形成性誘導体、たとえば低級アルキルエステル、アリアルエステル、炭酸エステル、および酸ハロゲン化物などももちろん同等に用い得ることができる。

20

本発明に用いられる共重合ポリエステル(A)は、構成するジカルボン酸成分としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体(a1)の他に、少なくとも1種以上のテレフタル酸以外のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(a2)を含み、その比率(a1)/(a2)は0.2~7.0であることが好ましく、0.3~6.0であることがより好ましい。構成するジカルボン酸の比率(a1)/(a2)が0.2未満であると、成形加工性が悪化し、また7.0を超えると耐熱性が著しく低下するため好ましくない。

30

【0016】

また、上記ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、分子量400以下のジオール、例えば、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,1-シクロヘキサジメタノール、1,4-ジシクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環族ジオール、およびキシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニルプロパン、2,2'-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、および、4,4'-ジヒドロキシ-p-クオーターフェニルなどの芳香族ジオールが好ましく、かかるジオールは、エステル形成性誘導体、例えば

40

50

、アセチル体、アルカリ金属塩などの形でも用い得る。また脂肪族ポリエーテル、例えば、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコールや脂肪族ポリエステル、例えば、ポリ(-カプロラクトン)、ポリエナントラクトン、ポリカプリラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペートなども好ましく用い得る。これらの脂肪族ポリエーテル及び/又は脂肪族ポリエステルのうち、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコール、ポリ(-カプロラクトン)、ポリブチレンアジペート、及びポリエチレンアジペートなどの使用が好ましく、これらの中でも特に、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加物、及びエチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコールの使用が好ましい。

【0017】

また、これらのジオール成分およびその誘導体は、2種以上併用してもよい。

【0018】

本発明に用いられる動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物(B)は、10~50重量%のポリアルキレンフタレートポリエステル重合体および/または共重合体(b1)と、50~90重量%の架橋可能なポリアクリレート、ポリメタクリレート、アクリレート/メタクリレート共重合体、ポリエチレン/アクリレート共重合体、ポリエチレン/メタクリレート共重合体およびポリエチレン/アクリレート/メタクリレート共重合体から選ばれた少なくとも1種の(共)重合体(b2)との混合物を、ラジカル発生剤の存在下に押出成形機内で溶融混合する際に動的架橋させたものである。

【0019】

この場合に、ポリアルキレンフタレートポリエステル(共)重合体(b1)が10重量%以下では、ポリアルキレンフタレートポリエステル(共)重合体が連続相とならず、射出成形や押出成形等の熱加工性が著しく低下するため好ましくない。また、ポリアルキレンフタレートポリエステル(共)重合体(b1)が50重量%を超えると、耐熱水性、耐候性、耐熱性と柔軟性のバランスが低下するため好ましくない。

【0020】

ポリアルキレンフタレートポリエステル(共)重合体(b1)と、(共)重合体(b2)との動的架橋には、公知の方法を利用することができる。この動的架橋熱可塑性エラストマ(B)の形成方法としては、例えば、ポリアルキレンフタレートポリエステル(共)重合体(b1)と、(共)重合体(b2)と、適切な量の架橋剤としてラジカル発生剤、例えば2,5-ジメチル-2,5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾネート等と、架橋助剤、例えばジエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、N,N'-m-フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアネート等の有機ジエン系架橋助剤と、酸化防止剤、例えば、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1,4-ブタンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-t-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)]

ル)プロピオネート]メタン、3,9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、N,N'-ビス-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N,N'-ビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル]ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、N,N'-ビス[2-{3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]オキシアミド等、なかでも特に好ましくは、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]及びテトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤等とを、押出機または射出成形機で熔融混練する時に動的架橋させる方法が使用できる。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明に使用される動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物(B)に用いられるポリアルキレンフタレートポリエステルまたはその共重合体(b1)は、高融点結晶性重合体セグメントと、主として脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメントとを主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体であり、高融点結晶性重合体セグメントは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールから形成されるポリエステルであり、好ましくはテレフタル酸及び/又はジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンテレフタレートであるが、この他に、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、あるいはこれらのエステル形成性誘導体などのジカルボン酸成分と、分子量400以下のジオール、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロールなどの脂環式ジオール、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニルなどの芳香族ジオールなどから誘導されるポリエステル、あるいはこれらのジカルボン酸成分及びジオール成分を2種以上併用した共重合ポリエステルであっても良い。また、3官能以上の多官能カルボン酸成分、多官能オキシ酸成分及び多官能ヒドロキシ成分などを5モル%以下の範囲で共重合することも可能である。

【0022】

これらのジカルボン酸及びその誘導体またはジオール成分を2種以上併用してもよい。そして好ましい高融点結晶性重合体セグメントの例は、テレフタル酸および/またはジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンテレフタレート単位である。また、テレフタル酸および/またはジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンテレフタレート単位と、イソフタル酸および/またはジメチルイソフタレートと1,4-ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンイソフタレート単位からなるものも好ましく用いられる。

【0023】

また、ポリエステルブロック共重合体の低融点重合体セグメントは、脂肪族ポリエーテルおよび/または脂肪族ポリエステルである。脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ(エチ

レンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコールなどが挙げられる。また、脂肪族ポリエステルとしては、ポリ(-カプロラクトン)、ポリエナントラクトン、ポリカプリロラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペートなどが挙げられる。これらの脂肪族ポリエーテルおよび/または脂肪族ポリエステル のなかで得られるポリエステルブロック共重合体の弾性特性からは、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコール、ポリ(-カプロラクトン)、ポリブチレンアジペート、およびポリエチレンアジペートなどの使用が好ましく、これらの中でも特にポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加物、およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコールの使用が好ましい。また、これらの低融点重合体セグメントの数平均分子量としては共重合された状態において300~6000程度であることが好ましい。

10

【0024】

本発明に使用される動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物(B)に用いられるポリエステルブロック共重合体における低融点重合体セグメントの共重合量は、好ましくは15~90重量%、さらに好ましくは30~85重量%の範囲である。

20

【0025】

本発明に使用される動的架橋された熱可塑性エラストマ(B)に使用される(共)重合体(b2)は、アクリル系ゴムであり、その架橋体は一つ以上のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、さらにはそれら混合物の共重合体、またはエチレンと一つ以上のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルまたはそれら混合物の共重合体から生成された線状共重合体である。アクリルゴムはエチレンを主成分とし、アクリレートは6.5モル%でも架橋しうるが、圧縮永久歪みの観点からアクリレートは20モル%以上であることが好ましい。また、ポリ(メタ)アクリレートとポリエチレン/(メタ)アクリレートは、本来有機過酸化物と有機ジエン系架橋助剤により架橋可能な線状共重合体であり、特に架橋に必要な第三モノマーを必要としないが、フリーラジカル開始剤による動的架橋で到達する架橋度に影響を与えない範囲内であれば架橋サイトモノマーを添加することができる。

30

【0026】

本発明に使用される動的架橋された熱可塑性エラストマ(B)に用いられる未架橋アクリルゴムとしては、エチレンと一つ以上のアクリル酸、メタクリル酸又はその混合物のアルキルエステル、例えばアルキルアクリレートが40~60重量%である共重合体が好ましい。

【0027】

本発明に使用される動的架橋された熱可塑性エラストマ(B)の製造方法は、公知の方法で製造することができる。例えば、予めポリアルキレンフタレートポリエステル重合体および/または共重合体(b1)を含む熱可塑性樹脂成分と、未架橋アクリルゴムからなるゴム成分とを、2軸混練押出機等で溶融混練し、連続相(マトリックス相)を形成する熱可塑性樹脂中にゴム成分を分散相(ドメイン)として分散させる。次に、ゴム成分を架橋するには、混練下で架橋剤(フリーラジカル発生剤)と有機ジエン系架橋助剤とを添加し、ゴム成分を動的に架橋させる。また、熱可塑性樹脂またはゴム成分への各種配合剤は、上記混練中に添加してもよいが、混練の前に予め混合しておくことが好ましい。この際、架橋剤も予めゴム成分中に混合しておき、熱可塑性樹脂とゴム成分を混練中に、加硫を同時に行うこともできる。熱可塑性樹脂とゴム成分の混練に使用する混練機としては、特に限定はなく、スクリュウ押出機、ニーダ、パンバリミキサー、2軸混練押出機等が使用できる。なかでも熱可塑性樹脂とゴム成分の混練およびゴム成分の動的加硫には、2軸混

40

50

練押出機を使用するのが好ましい。さらに、2種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。

【0028】

このようにして得られた動的架橋された熱可塑性エラストマ(B)は、少なくとも一部が連続相となる熱可塑性樹脂相に少なくとも一部が不連続相となる加硫ゴム相が微細に分散した状態となるため、この動的架橋された熱可塑性エラストマ(B)は、架橋ゴムと同様の挙動を示し、かつ、少なくとも連続相が熱可塑性樹脂相であるため、その成形加工に際しては、熱可塑性樹脂に準じた加工が可能である。このような動的架橋された熱可塑性エラストマ(B)の市販品としては、デュポン(Du Pont)社製「Du Pont TM ETPV」等がある。

10

【0029】

本発明に用いられる耐熱剤(C)としては、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤からなる群より選ばれた1種、または2種以上が挙げられる。

【0030】

芳香族アミン系酸化防止剤の具体例としては、フェニルナフチルアミン、4,4'-ジメトキシジフェニルアミン、4,4'-ビス(, -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、および4-イソプロポキシジフェニルアミンなどが挙げられるが、これらの中でもジフェニルアミン系化合物の使用が好ましい。

20

【0031】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ヒドロキシメチル-2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,5-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、4,4'-ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-4-メチル-6-t-ブチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレン-ビス(6-t-ブチル-o-クレゾール)、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルベンジル)スルフィド、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-o-クレゾール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸のジエチルエステル、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(-メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチル-ジフェニルメタン、 -オクタデシル-3(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、6-(ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチル-チオ-1,3,5-トリアジン、ヘキサメチレングリコール-ビス[- (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸アミド)、2,2-チオ[ジエチル-ビス-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンホスホン酸のジオクタデシルエステル、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ジ-t-ブチルフェニル)ブタン、トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス[- (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル-オキシエチル]イソシアヌレートなどが挙げられる。これらの中でも特にテトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-t-

30

40

50

ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンのような分子量が 500 以上のものの使用が好ましい。

【0032】

イオウ系酸化防止剤とは、チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、およびチオジプロピオンエステル系などのイオウを含む化合物である。これらの中でも、特にチオジプロピオンエステル系化合物の使用が好ましい。

リン系酸化防止剤とは、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸誘導体、フェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、およびジアルキルビスフェノール A ジホスファイトなどのリンを含む化合物である。これらの中でも、分子中にリン原子とともにイオウ原子も有する化合物、あるいは分子中に 2 つ以上のリン原子を有する化合物の使用が好ましい。

【0033】

これらの酸化防止剤の合計配合量は、ポリエステルブロック共重合体 (A) と動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物 (B) とを混合してなる熱可塑性エラストマ 100 重量部に対して、0.01 ~ 5 重量部、好ましくは 0.05 ~ 3 重量部、さらに好ましくは 0.1 ~ 1.5 重量部である。

【0034】

酸化防止剤の合計配合量が 0.01 重量部未満では、目的とする改良効果の得られる度合いが小さく、また 5 重量部を超えると、ブルーミングを生じたり、耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物の機械的強度が低下したりするため好ましくない。

【0035】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物には、さらにポリアミド樹脂 (D) を添加することにより耐熱性を向上させることができる。

【0036】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物に用いられるポリアミド樹脂 (D) とは、分子中にアミド結合を有する高分子化合物であり、ラクタムからの重合体や、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などと、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシレンジアミンなどとの反応により得られる塩の重合体、または、 α -アミノカルボン酸からの重合体などが挙げられる。これらのポリアミド樹脂は共重合体でも良いし、異なる重合体を 2 種類以上組み合わせて使用してもよい。これらのポリアミド樹脂の中でも、ナイロン 6 および / 又は 2 元あるいは 3 元以上の共重合ポリアミド樹脂を用いた場合に、さらに高い効果が得られる。

【0037】

ポリアミド樹脂 (D) の配合量は、共重合ポリエステル樹脂 (A) と動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物 (B) とを混合してなる熱可塑性エラストマ 100 重量部に対して、0.5 ~ 10 重量部、好ましくは 1 ~ 8 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 5 重量部である。ポリアミド樹脂 (D) の配合量が 0.5 重量部未満では、目的とする改良効果の得られる度合いが小さく、また 10 重量部を超えると、ポリエーテルエステルブロック共重合体の本来有している柔軟性やゴムの性質が損なわれることになるため好ましくない。

本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物には、さらに硬質ポリエステル樹脂 (E) を添加することにより、得られる耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物を任意の硬度に調整することができる。

【0038】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物に用いられる硬質ポリエステル樹脂 (E) とは、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸などから選ばれた少なくとも 1 種の酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコールあるいはポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールなどから選ばれた少なくとも 1 種のジオール成分との重縮合によって得られるものであり、具体的にはポリブチレンテレフタレート (P

10

20

30

40

50

B T)、ポリプロピレンテレフタレート(P P T)、ポリエチレンテレフタレート(P E T)、ポリヘキシレンテレフタレート(P H T)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート(P B N)、ポリエチレンナフタレート(P E N)、ポリシクロヘキサン 1, 4 ジメチロールテレフタレートなどのほか、ポリエチレンイソフタレート・テレフタレート(P E T / I)、ポリブチレンイソフタレート・イソフタレート(P E T / I) などのような共重合ポリエステルなどを挙げることができる。これらポリエステル樹脂の中でも P E T, P B T, P E N, P B N を用いた場合に、最も効果的な結果が得られる。

【0039】

硬質ポリエステル樹脂(E)の配合量は、共重合ポリエステル樹脂(A)と動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物(B)とを混合してなる熱可塑性エラストマ100重量部に対して、0~25重量部であることが好ましく、0~20重量部であることがさらに好ましい。25重量部を超えると耐熱性が著しく低下する恐れがある。

【0040】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物には、さらに好ましくは、シリコン含有重合体(F)を添加することにより、得られる耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物の耐摩耗性を飛躍的に向上させることができる。

【0041】

本発明に用いられるシリコン含有重合体(F)とは、シリコン化合物(f1)と熱可塑性樹脂(f2)からなる重合体であり、熱可塑性樹脂がシリコン化合物で変性されている熱可塑性樹脂シリコン変性物である。前記熱可塑性樹脂(f2)は特に限定されるものではなく、様々な熱可塑性樹脂が用いられる。シリコン化合物(f1)と熱可塑性樹脂(f2)の共重合割合は、シリコン化合物20~80重量%と熱可塑性樹脂20~80重量%、好ましくは、シリコン化合物30~70重量%と熱可塑性樹脂30~70重量%である。シリコン化合物(f1)が20重量%未満で熱可塑性樹脂(f2)が80重量%以上の時は、ポリエステルエラストマ樹脂組成物としての摺動性が劣り機械的性質を損なうため好ましくなく、シリコン化合物(f1)が80重量%以上で熱可塑性樹脂(f2)が20重量%未満ではポリエステルエラストマ樹脂組成物の成形品表面外観が劣るため好ましくない。

【0042】

また、本発明に用いられるシリコン含有重合体(F)は、シリコン化合物(f1)と熱可塑性樹脂(f2)からなる重合体以外に、シリコン化合物(f1)と熱可塑性樹脂(f2)を単体として含有することも可能であり、含有量としてはシリコン含有重合体(F)100重量部に対し、シリコン化合物(f1)単体で0.01~40重量部、熱可塑性樹脂(f2)単体で0.01~40重量部であり、各々40重量部を超えるとポリエステルエラストマ樹脂組成物の成形品表面外観が損なわれるので好ましくない。

【0043】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物においては、上記シリコン含有重合体(F)の中でも、シリコン含有量エチレンメチルメタクリレート共重合体および/またはシリコン含有ポリエーテルエステルブロック共重合体を用いた場合に、最良の効果を発揮する。

【0044】

本発明では、好ましくは、熱可塑性エラストマ樹脂組成物100重量部に対し、シリコン含有重合体(F)0.1~14重量部を配合する。シリコン含有重合体(F)は、より好ましくは、熱可塑性エラストマ樹脂組成物100重量部に対し、0.3~10重量部を配合する。

【0045】

さらに、本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物には、上記添加剤(C)~(F)以外に、本発明の目的を損なわない範囲で種々の添加剤を添加することができる。例えば公知の結晶核剤や滑剤などの成形助剤、紫外線吸収剤やヒンダードアミン系化合物である

10

20

30

40

50

耐光剤、耐加水分解改良剤、顔料や染料などの着色剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、補強剤、充填剤、可塑剤、離型剤などを任意に含有することができる。

【0046】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、共重合ポリエステル樹脂(A)と、動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物(B)に所定の耐熱剤を配合した原料、あるいは共重合ポリエステル樹脂(A)と、動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物(B)に所定の耐熱剤とポリエステル樹脂および/またはポリアミド樹脂を配合した原料を、スクリー型押出機に供給し溶融混練する方法、またスクリー型押出機に、まず共重合ポリエステル樹脂(A)と、動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物(B)を供給して溶融し、さらに他の供給より耐熱剤や他の配合物を供給して混練し、さらに他の供給よりポリエステル樹脂および/またはポリアミド樹脂を供給混練する方法などを適宜採用することができる。

10

【0047】

なお、本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物は、JIS K7113(1995年版)に従って測定した引張破断伸びの値が200%以上であることが好ましく、250%以上であることがさらに好ましい。引張破断伸びが200%未満であると、成形品の靱性が不足するため、その使用条件が限定されてしまう恐れがある。

【0048】

また、本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物は、140 雰囲気下における引張破断伸び(JIS K7113(1995年版))保持率半減時間が2,500時間以上であることが好ましく、3,000時間以上であることがより好ましい。さらに、160 雰囲気下における引張破断伸び(JIS K7113(1995年版))保持率半減時間が1,500時間以上であることが好ましく、2,000時間以上であることがより好ましい。

20

【0049】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形、押出成形、圧縮成形など各種方法により成形することができる。

【実施例】

【0050】

以下に実施例によって本発明の効果を説明する。なお、実施例中の%及び部とは、断りのない場合、すべて重量基準である。また、例中に示される物性は次のように測定した。

30

【0051】

[硬度]

90 で3時間以上熱風乾燥したペレットを、射出成形機(日精樹脂工業製 NEX-1000)を用いて、シリンダー温度240、金型温度50の成形条件で、120X75X2mm厚角板を成形し、JIS K7215(1986年版)に従って測定した。

【0052】

[引張破断強さ・破断伸び]

90 で3時間以上熱風乾燥したペレットを、射出成形機(日精樹脂工業製 NEX-1000)を用いて、シリンダー温度240、金型温度50の成形条件で成形した、JIS K7113 2号形試験片を、JIS K7113(1995年版)に従って測定した。

40

【0053】

[耐熱性]

90 で3時間以上熱風乾燥したペレットを、射出成形機(日精樹脂工業製 NEX-1000)を用いて、シリンダー温度240、金型温度50の成形条件で成形した、JIS K7113 2号形試験片を、140の熱風オープンに最大3000時間放置および160の熱風オープンに最大2000時間放置した後取り出し、JIS K7113(1995年版)に従って測定し、引張破断伸び保持率半減時間を計算し、次の3段階で評価した。

50

・・・140 における保持率半減時間が3000時間超であり、160 における保持率半減時間が2000時間超である

・・・140 における保持率半減時間が2500～3000時間であり、160 における保持率半減時間が1500～2000時間である

x・・・140 における保持率半減時間が2500時間未満であり、160 における保持率半減時間が1500時間未満である。

【0054】

[耐摩耗性]

90 で3時間以上乾燥した各ペレットを、射出成形機(日精樹脂工業製 NEX-1000)を用いて、シリンダー温度240、金型温度50の成形条件で、厚さ3mm、直径10mmの円盤を作った。この円盤を用いてASTM D-1044に従って測定した。測定条件は、23、面圧5.0kg/cm²(加圧荷重10kg)であり、H-18摩耗輪を用いて1000回転後の摩耗量を測定した。

10

【0055】

[熔融粘度(MFR)]

ASTM D-1238(1989年版)に従って温度240、荷重2,160gで、5分滞留後の重量を測定した。

【0056】

[参考例]

[共重合ポリエステル樹脂(A-1)の製造]

テレフタル酸340部、イソフタル酸100部、1,4-ブタンジオール394部および数平均分子量約1400のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール495部を、チタンテトラブトキシド0.15部と共にヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190～225で3時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。反応混合物に"イルガノックス"1010(チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.75部を添加した後、243に昇温し、次いで50分かけて系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、その条件下で2時間45分重合を行わせた。得られたポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングを行ってペレットとした。得られたペレットの融点は163であった。

20

【0057】

[共重合ポリエステル樹脂(A-2)の製造]

テレフタル酸384部、1,4-ブタンジオール416部および数平均分子量約1000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール101部を、チタンテトラブトキシド0.15部と共にヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190～230で3時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。反応混合物に"イルガノックス"1010(チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.75部を添加した後、245に昇温し、次いで50分かけて系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、その条件下で2時間45分重合を行わせた。得られたポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングを行ってペレットとした。得られたペレットの融点は215であった。

30

40

【0058】

[共重合ポリエステル樹脂(A-3)の製造]

テレフタル酸302部、1,4-ブタンジオール327部および数平均分子量約1400のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール216部を、チタンテトラブトキシド0.15部と共にヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190～225で3時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。反応混合物に"イルガノックス"1010(チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.75部を添加した後、245に昇温し、次いで50分かけて系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、その条件下で2時間45分重合を行わせた。得られたポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングを行ってペレットとした。得られたペレットの融点は2

50

07 であった。

【0059】

[共重合ポリエステル樹脂(A-4)~(A-7)]

上記A-1~A-3以外の下記実施例及び比較例で使用した共重合ポリエステル樹脂を表1に示す。

【0060】

【表1】

表1

略記号	種類	融点(°C)	共重合比率 (a1)/(a2)
A-4	ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂	208	9.0
A-5	ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂	156	1.9
A-6	共重合ポリエステル樹脂	113	0.7
A-7	共重合ポリエステル樹脂	170	3.0

10

【0061】

[動的架橋熱可塑性エラストマ(B-1)の製造]

エチレンと63重量%のメチルアクリレートを共重合させて得られたポリエチレン/アクリレートエラストマ100部を、45mmのスクリュウを有する2軸押出機前段部へ定量的にフィードし、100~130の温度下で混練した。その後、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(パーオキサイド架橋剤)2.9部とジメチレングリコールジメタクリレート(有機ジエン系架橋助剤)4.3部とを2軸押出機へポンプにて定量的に添加した。次に、バレル温度を240~250に昇温させた2軸押出機中段部に共重合ポリエステル樹脂(A-2)100部と"イルガノックス"1010(チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部を予めドライブレンドした配合物をフィーダーにて定量的に2軸押出機へフィードしながら、前段部で混練したポリエチレン/アクリレートエラストマ溶融物と混合し、混練しながらポリエチレン/アクリレートエラストマを架橋させると同時にその後段部で強力で混練・分散させた。更に最後段部にて脱揮処理をした後三穴ストランドダイを通して押出機より排出し、水冷後カッティングを行ってペレットとした。

20

30

【0062】

この様にして得られた動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物の融点は、215、硬度は95Aであった。

【0063】

[動的架橋熱可塑性エラストマ(B-2)の製造]

エチレンと63重量%のメチルアクリレートを共重合させて得られたポリエチレン/アクリレートエラストマ100部を、45mmのスクリュウを有する2軸押出機前段部へ定量的にフィードし、100~130の温度下で混練した。その後、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(パーオキサイド架橋剤)2.9部とジメチレングリコールジメタクリレート(有機ジエン系架橋助剤)4.3部とを2軸押出機へポンプにて定量的に添加した。次に、バレル温度を240~250に昇温させた2軸押出機中段部に共重合ポリエステル樹脂(A-3)100部と"イルガノックス"1010(チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部を予めドライブレンドした配合物を、フィーダーにて定量的に2軸押出機へフィードしながら、前段部で混練したポリエチレン/アクリレートエラストマ溶融物と混合し、混練しながらポリエチレン/アクリレートエラストマを架橋させると同時にその後段部で強力で混練・分散させた。更に最後段部にて脱揮処理をした後三穴ストランドダイを通して押出機より排出し、水冷後カッティングを行ってペレットとした。

40

【0064】

50

この様にして得られた動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物の融点は、215、
硬度は90Aであった。

【0065】

[動的架橋熱可塑性エラストマ(B-3)の製造]

エチレンと63重量%のメチルアクリレートを共重合させて得られたポリエチレン/ア
クリレートエラストマ100部を、45mmのスクリーを有する2軸押出機前段部へ
定量的にフィードし、100~130の温度下で混練した。その後、2,5-ジメチル
-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(パーオキサイド架橋剤)2.9
部とジメチレングリコールジメタクリレート(有機ジエン系架橋助剤)4.3部とを2軸
押出機へポンプにて定量的に添加した。次に、バレル温度を240~250に昇温させ
た2軸押出機中段部に、ポリエステルブロック共重合体(A-3)33部と”イルガノッ
クス”1010(チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部を予め
ドライブレンドした配合物をフィーダーにて定量的に2軸押出機へフィードしながら、前
段部で混練したポリエチレン/アクリレートエラストマ溶融物と混合し、混練しながらポ
リエチレン/アクリレートエラストマを架橋させると同時にその後段部で強力に混練・分
散させた。更に最後段部にて脱揮処理をした後三穴ストランドダイを通して押出機より排
出し、水冷後カッティングを行ってペレットとした。

10

【0066】

この様にして得られた動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物の融点は、215、
硬度は60Aであった。

20

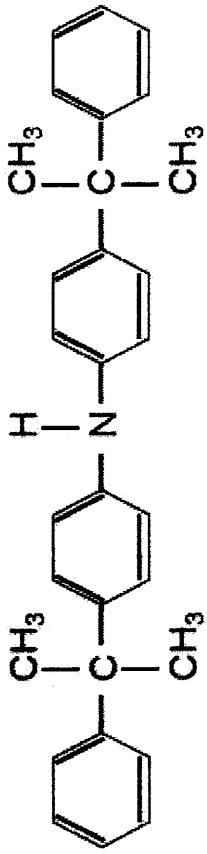
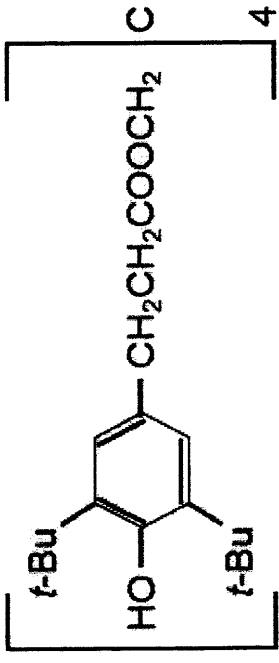
【0067】

[耐熱剤]

下記実施例において使用した酸化防止剤(C-1)、(C-2)、および(C-3)の
略号と構造式を表2に示す。

【0068】

【表 2】

略記号	耐熱剤の種類	
C-1	芳香族アミン系	
C-2	ヒンダードフェノール系	
C-3	イオウ系	$(H_{25}C_{12}COOCH_2CH_2)_2S$

10

20

30

40

【 0 0 6 9 】

[ポリアミド樹脂 (D - 1)]

ポリプロラクタムとポリヘキサメチレンアジパミド及びポリヘキサメチレンセバカミドの組成比が 4 5 / 3 5 / 2 0 からなる 3 次元共重合体を製造した。

【 0 0 7 0 】

[硬質ポリエステル樹脂 (E - 1)]

東レ(株)製 PBT “トレコン 1100S” (融点 223)

[硬質ポリエステル樹脂 (E - 2)]

50

帝人化成(株) PBN “TQB-OT” (融点243)

[シリコーン含有重合体(F-1)]

東レ・ダウコーニング(株)製BY27-219 シリコーン含有量60%エチレンメ
チルメタクリレート共重合体

[シリコーン含有重合体(F-2)]

東レ・ダウコーニング(株)製BY27-010 シリコーン含有量50%ポリエーテ
ルエステルブロック共重合体

[実施例1~9、比較例1~6]

参考例で得られた共重合ポリエステル樹脂(A-1)、(A-3)、(A-4)、(A-
5)、(A-6)、(A-7)と、動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物(B-1
)、(B-2)、(B-3)に、耐熱剤(C-1)、(C-2)、(C-3)とポリアミ
ド樹脂(D-1)と硬質樹脂(E-1)、(E-2)を、いずれも表3に示すような配合
比率でドライブレンドし、45mmのスクリーを有する2軸押出機を用いて、220
~240 (E-2添加時のみ230~250)の温度設定で熔融混練したのちペ
レット化した。このペレットを用いて硬度・引張破断強さ・引張破断伸び・耐熱性・熔融
粘度(MFR)について評価した結果を表3に併せて示す。

【0071】

【表 3】

表3

	実施例														比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6					
組成	A-1 共重合ポリエステル樹脂	25	60	54	38	59			50	100					42					
	A-3 共重合ポリエステル樹脂									100				50						
	A-4 共重合ポリエステル樹脂												40							
	A-5 共重合ポリエステル樹脂					40														
	A-6 共重合ポリエステル樹脂						40													
	A-7 共重合ポリエステル樹脂							45												
	B-1 動的架橋熱可塑性エラストマ	75	40	36	57	39	60					100	60	50	28					
B-2 動的架橋熱可塑性エラストマ							55													
B-3 動的架橋熱可塑性エラストマ								50												
C-1 耐熱剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1						
C-2 耐熱剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3						
C-3 耐熱剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3						
D-1 ポリアミド樹脂	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5						
E-1 硬質ポリエステル樹脂			10	5										30						
E-2 硬質ポリエステル樹脂					2															
評価	硬度 (ショアD)	48	53	57	54	54	61	52	61	44	60	55	47	66	66					
	引張破断強さ (MPa)	17	25	24	21	24	23	20	21	14	44	26	15	23	21					
	引張破断伸び (%)	250	440	380	330	420	290	340	280	330	410	330	120	220	230					
	耐熱性 140℃保持率半減時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎					
	160℃保持率半減時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎					
溶液粘度 (g/10分)	5	14	17	9	17	8	15	16	12	20	9	<1	9	7						

表 3 から明らかなように、共重合ポリエステル樹脂に耐熱材を添加しただけのもの（比較例 1, 2）や組成中のジカルボン酸成分が条件を満たしていない共重合ポリエステル樹脂を用いたものは耐熱性に劣っており、動的架橋された熱可塑性エラストマに耐熱材を添加しただけのものでは耐熱性には優れているものの、引張破断伸びの値が低く、さらには溶融粘度も高いため、成形加工性と韌性に劣っている（比較例 3）。また硬質ポリエステル樹脂を多く配合したものでは耐熱性に劣っている（比較例 6）。

【実施例 10 ~ 18、比較例 4 ~ 5】

参考例で得られた共重合ポリエステル樹脂（A - 1）、（A - 3）、（A - 4）、（A - 5）、（A - 6）、（A - 7）と、動的架橋された熱可塑性エラストマ組成物（B - 1）、（B - 2）、（B - 3）に、耐熱剤（C - 1）、（C - 2）、（C - 3）とポリアミド樹脂（D - 1）と硬質樹脂（E - 1）、（E - 2）、シリコン含有重合体（F - 1）、（F - 2）を、いずれも表 4 に示すような配合比率でドライブレンドし、45 mm のスクリーを有する 2 軸押出機を用いて、220 ~ 240（E - 2 添加時のみ 230 ~ 250）の温度設定で溶融混練したのちペレット化した。このペレットを用いて硬度・引張破断強さ・引張破断伸び・耐熱性・溶融粘度（MFR）、耐摩耗性について評価した結果を表 4 に併せて示す。

【0073】

よって、本発明の組成物である実施例 1 ~ 18 が、柔軟性を維持しながら高い耐熱性を有し、成形加工性にも優れていることが分かる。その中でも特に、シリコン含有重合体を添加したもの（実施例 10 ~ 18）においては、耐摩耗性も良好であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマ樹脂組成物は、上記した通り、柔軟でありながら高い耐熱性を示すことから、耐熱性が求められる自動車、電子・電気機器はもちろんのこと、精密機器、および一般消費財用途の各種成型品などに有効であり、さらには、フィラメント、チューブ、コネクタ、クッション体、フィルム、およびシートなどにも適している。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB07X BG04X BG05X BG06X CF04W CF04Z CF05W CF06W CF06Z CF07W
CF07Z CF08Z CF10Y CP03Z EJ016 EJ026 EJ036 EJ066 EN066 EV096
EW066 EW086 FD066 GN00 GQ00