

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-527297

(P2013-527297A)

(43) 公表日 平成25年6月27日(2013.6.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 67/00 (2006.01)	CO8L 67/00	4J002
CO8L 71/12 (2006.01)	CO8L 71/12	
CO8L 23/26 (2006.01)	CO8L 23/26	
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-512268 (P2013-512268)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成23年5月27日 (2011.5.27)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成24年11月27日 (2012.11.27)	(72) 発明者	秋葉 和輝 アメリカ合衆国 19348 ペンシルベ ニア州 ケネット スクエア エイヴォン ウッド ロード 273
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/038286		
(87) 国際公開番号	W02011/150304		
(87) 国際公開日	平成23年12月1日 (2011.12.1)		
(31) 優先権主張番号	61/349,224		
(32) 優先日	平成22年5月28日 (2010.5.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アイオノマーを含む熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物

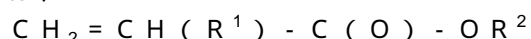
(57) 【要約】

(a) 58から96.8重量パーセントの1種または複数種のコポリエステル熱可塑性エラストマー；(b) 3から40重量パーセントのポリフェニレンエーテル；(c) 0.1から6重量%のアイオノマー；および(d) 式E/X/Y

[式中：

Eは、エチレンから形成される基であり；

Xは、



(式中、R¹は、H、CH₃またはC₂H₅であり、R²は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基である)から形成される基；ビニルアセテート；およびこれらの混合物からなる群から選択され；ここで、Xは、E/X/Yコポリマーの0から50重量%を構成し；

Yは、グリシジル(メタ)アクリレートから形成される基である]

のエチレンコポリマーからなる群から選択される0.1から8重量パーセントのポリマー強化剤を含む溶融混合ブレンドを含む組成物であって、組成物は、マイナス100とプラス150の間で1つまたは複数の低温ガラス転移を有する組成物が開示される。

また、自動車用途のためのCVJブーツおよびエアダクトを含む、組成物を含む成形品も開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 58 から 96 . 8 重量パーセントの 1 種または複数種のコポリエステル熱可塑性エラストマー；

b) 3 から 40 重量パーセントのポリフェニレンエーテル；

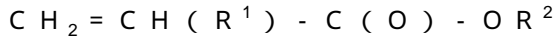
c) 0 . 1 から 6 重量%のアイオノマー；および

d) 式 E / X / Y

[式中：

E は、エチレンから形成される基であり；

X は、



(式中、 R^1 は、H、 CH_3 または C_2H_5 であり、 R^2 は、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基である) から形成される基；ビニルアセテート；およびこれらの混合物からなる群から選択され；ここで、X は、E / X / Y コポリマーの 0 から 50 重量%を構成し；

Y は、グリシジル(メタ)アクリレートから形成される基である]

のエチレンコポリマーからなる群から選択される 0 . 1 から 8 重量パーセントのポリマー強化剤

を含む溶融混合ブレンドを含む組成物であって、

前記組成物は、マイナス 100 とプラス 150 の間で低温ガラス転移を有する組成物。

【請求項 2】

前記アイオノマーが、30 から 90 モル%の中和率を有するナトリウムアイオノマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記アイオノマーとポリマー強化剤の比が、0 . 25 : 1 から 10 : 1 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

135 . 35 mm の長さ、12 . 89 mm の幅および 3 . 23 mm の深さを有する型穴中で成形され、60 mm の長さで切断された射出成形試験片が、1 から 20 Hz から選択される周波数範囲にわたって、ISO 6721 - 5 に従う動的機械分析で測定される際に、23 での曲げ貯蔵弾性率 (E'_{23}) と比較して、140 で少なくとも 20 % の曲げ貯蔵弾性率 (E'_{140}) の保持率を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

2 mm の穴あけを有しないことを除いて ASTM D 813 で規定されるとおりに調製された圧縮成形試験片が、100 の試験温度で ASTM D 813 に従って 200 , 000 サイクルの屈曲後に 3 つの試験片の平均で 20 mm 以下の合計クラック長さを示す、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

1 Hz の周波数および 2 / 分の温度走査速度で ISO 法 6721 - 5 に従う動的機械分析で測定される際に；前記 1 つまたは複数の低温ガラス転移の最大が、マイナス 25 以下である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記コポリエステル熱可塑性エラストマーが、ISO 法 868 で測定される際に、55 D 以下のデュロメータ硬さを有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

10 kg の重量下 230 の温度で国際標準 ISO 1133 : 1997 (E) の方法で測定される際に 1 . 0 以上のメルトフローレートを有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の組成物を含む成形物品。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

自動車ドライブシャフトアクセル用途で使用されるCVJブーツ、プロペラシャフトジョイントブーツ、および自動車車両においてジョイント、リンク装置、またはギアを封止するために使用される他の複雑なブーツからなる群から選択される、請求項9に記載の成形物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物、および高温で改善された性能を有する成形熱可塑性物品の技術分野に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリエステルエラストマーは、高温（例えば、100）での高い曲げ弾性率（剛性）、マイナス25未満のガラス転移を含む望ましい低温特性、および通常の使用温度での曲げ疲労耐性の組合せを必要とする用途で使用されている。できる限り平坦な動的機械分析（DMA）曲線、すなわち、マイナス40と130の間でのできる限り低い曲げ貯蔵弾性率（ E' ）の変化を有するエラストマー組成物が望ましい。この指標は、組成物の剛性がその温度範囲にわたってあまり変化しないことを意味する。ほとんどのポリエステルエラストマー組成物は、約50を超えて剛性の著しい低下を示す。

【0003】

米国特許第5,295,914号明細書には、CVJブーツと称される、等速ユニバーサルジョイント用の熱可塑性エラストマーシールブーツが開示されている。先端的用途にとって、最大約130～140のピーク使用温度を経るCVJブーツが必要とされている。

【0004】

欧州特許第150454A3号明細書には、改善された物理的特性を有する、ポリエステルエラストマーとポリカーボネートとのブレンドが開示されている。

【0005】

特開2003505897号公報には、スチレン/共役ジエンブロックコポリマー、熱可塑性エラストマー、およびポリフェニレンエーテルを含む組成物、ならびにCVJブーツとして有用なこの組成物を含む成形物品が開示されている。

【0006】

国際公開第2011/043129号パンフレットには、5～75重量%のポリフェニレンエーテル、5～40重量%の熱可塑性エラストマーおよび20～90重量%のポリオレフィン樹脂を含む樹脂成分；ならびにりんおよび/または窒素含有難燃剤を含む組成物が開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

良好な低温たわみ性、23から140の範囲の使用温度での曲げ疲労耐性、高温での高剛性、および成形物品の迅速な製造に適切なメルトフローレートを有する熱可塑性エラストマー組成物が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

a) 58から96.8重量パーセントの1種または複数種のコポリエステル熱可塑性エラストマー；

b) 3から40重量パーセントのポリフェニレンエーテル；

c) 0.1から6重量%のアイオノマー；および

d) 式E/X/Y

[式中：

Eは、エチレンから形成される基であり；

10

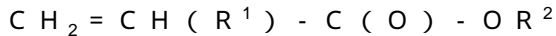
20

30

40

50

X は、



(式中、 R^1 は、 H 、 CH_3 または C_2H_5 であり、 R^2 は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基である)から形成される基；ビニルアセテート；およびこれらの混合物からなる群から選択され；ここで、Xは、E/X/Yコポリマーの0から50重量%を構成し；

Yは、グリシジル(メタ)アクリレートから形成される基である]

のエチレンコポリマーからなる群から選択される0.1から8重量パーセントのポリマー強化剤

を含む溶融混合ブレンドを含む組成物であって、

組成物は、マイナス100 とプラス150 の間で低温ガラス転移を有する組成物が開示される。

10

【0009】

また、自動車用途のためのCVJブーツおよびエアダクトを含めて、上に開示されたとおりの組成物を含む成形物品も開示される。

【0010】

また、高温での高剛性および約1.0以上のメルトフローレートを有する物品を提供するための上に開示されたとおりの組成物の使用も開示される。

【発明を実施するための形態】

【0011】

a) 58から96.8重量パーセントの1種または複数種のコポリエステル熱可塑性エラストマー；

20

b) 3から40重量パーセントのポリフェニレンエーテル；

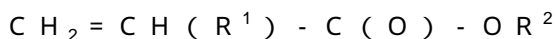
c) 0.1から6重量%のアイオノマー；および

d) 式E/X/Y

[式中：

Eは、エチレンから形成される基であり；

Xは、



(式中、 R^1 は、 H 、 CH_3 または C_2H_5 であり、 R^2 は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基である)から形成される基；ビニルアセテート；およびこれらの混合物から選択され；ここで、Xは、E/X/Yコポリマーの0から50重量%を構成し；

30

Yは、グリシジル(メタ)アクリレートから形成される基である]

のエチレンコポリマーからなる群から選択される0.1から8重量パーセントのポリマー強化剤

を含む溶融混合ブレンドを含む組成物であって、

組成物は、マイナス100 とプラス150 の間で低温ガラス転移を有する組成物が開示される。

【0012】

別の実施形態において、この組成物は、

58から96.0重量パーセントの(a)；

40

3から30重量パーセントの(b)；

0.5から6重量パーセントの(c)；および

0.5から6重量パーセントの(d)

を含み得る。

【0013】

別の実施形態において、この組成物は、

66から94.0重量パーセントの(a)；

5から25重量パーセントの(b)；

0.5から3重量パーセントの(c)；および

0.5から6重量パーセントの(d)

50

を含み得る。

【0014】

本発明に有用なコポリエステル熱可塑性エラストマー（TPC）としては、コポリエステルエステルエラストマー、コポリカーボネートエステルエラストマー、およびコポリエーテルエステルエラストマーが挙げられるが、後者が好ましい。

【0015】

コポリエステルエステルエラストマーは、a) ハードポリエステルセグメントおよび b) ソフトで柔軟なポリエステルセグメントを含有するブロックコポリマーである。ハードポリエステルセグメントの例は、ポリアルキレンテレフタレート、ポリ（シクロヘキサジカルボン酸シクロヘキサメタノール）である。ソフトポリエステルセグメントの例は、ポリブチレンアジペート、ポリテトラメチルアジペートおよびポリカプロラク톤を含む、脂肪族ポリエステルである。コポリエステルエステルエラストマーは、エステル基および/またはウレタン基によって一緒に連結されている、高融点ポリエステルのエステル単位のブロックおよび低融点ポリエステルのエステル単位のブロックを含有する。ウレタン基を含むコポリエステルエステルエラストマーは、熔融相で種々のポリエステルの反応させ、その後、得られたコポリエステルエステルを低分子量ポリイソシアネート、例えば、ジフェニルメチレンジイソシアネートなどと反応させることによって調製され得る。

10

【0016】

コポリカーボネートエステルエラストマーは、a) 芳香族または半芳香族ポリエステルのブロックからなるハードセグメントおよび b) ポリマー成分を含有するポリカーボネートのブロックからなるソフトセグメントを含有するブロックコポリマーである。好適には、コポリカーボネートエステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから誘導される繰返し単位から構成されるハードポリエステルセグメント、ならびに脂肪族カーボネートの繰返し単位から構成されるソフトセグメント、および/または脂肪族カーボネートと、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸もしくはラク톤のいずれか、またはこれらの組合せとのランダムに分布した繰返し単位から構成されるソフトセグメントから構成され、ここで、ハードセグメントとソフトセグメントとは、ウレタン基で連結され得る。これらのエラストマーおよびそれらの調製は、例えば、欧州特許第0846712号明細書に記載されている。

20

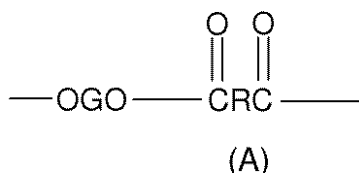
【0017】

コポリエーテルエステルエラストマーは、本明細書に記載される樹脂組成物において好ましい熱可塑性ポリエステルであり、エステル連鎖を介して頭-尾連結された繰返しの長鎖エステル単位および短鎖エステル単位の多重度を有し、前記長鎖エステル単位は、式（A）：

30

【0018】

【化1】



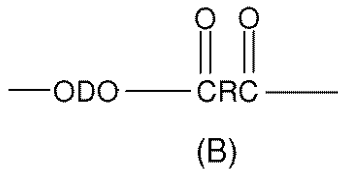
40

【0019】

で表され、前記短鎖エステル単位は、式（B）：

【0020】

【化 2】



【0021】

で表され、式中

Gは、約400から約6000、または好ましくは約400から約3000の数平均分子量を有するポリ(アルキレンオキシド)グリコールから末端ヒドロキシル基を除去後に残存する二価の基であり；

Rは、約300未満の分子量を有するジカルボン酸からカルボキシル基を除去後に残存する二価の基であり；

Dは、約250未満の分子量を有するジオールからヒドロキシル基を除去後に残存する二価の基である。

【0022】

本明細書で使用される場合、ポリマー鎖中の単位に適用される「長鎖エステル単位」という用語は、長鎖グリコールとジカルボン酸との反応生成物を指す。適切な長鎖グリコールは、末端の(またはできる限りほとんど末端の)ヒドロキシ基を有し、約400から約6000、好ましくは約600から約3000の数平均分子量を有するポリ(アルキレンオキシド)グリコールである。好ましいポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしては、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(トリメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、これらのアルキレンオキシドのコポリマーグリコール、およびエチレンオキシドキャップドポリ(プロピレンオキシド)グリコールなどのブロックコポリマーが挙げられる。これらのグリコールの2種以上の混合物を用いることができる。

【0023】

本明細書で使用される場合、コポリエーテルエステルのポリマー鎖中の単位に適用される「短鎖エステル単位」という用語は、低分子量化合物、または約550未満の分子量を有するポリマー鎖単位を指す。

【0024】

それらは、低分子量子ジオールまたはジオール(約250未満の分子量子)の混合物とジカルボン酸とを反応させて、上記式(B)で表されるエステル単位を形成させることによって製造される。反応して、コポリエーテルエステルの調製のための使用に適した短鎖エステル単位を形成する低分子量子ジオールの中には、非環式、脂環式および芳香族のジヒドロキシ化合物が含まれる。好ましい化合物は、約2~15個の炭素原子を有するジオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソブチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールおよびデカメチレングリコール、ジヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサジメタノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1,5-ジヒドロナフタレンなどである。特に好ましいジオールは、2~8個の炭素原子を有する脂肪族ジオールであり、より好ましいジオールは1,4-ブタンジオールである。使用され得るビスフェノールの中には、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)メタン、およびビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンが含まれる。ジオールの同等のエステル形成性誘導体も有用である。

【0025】

本明細書で使用される場合、「ジオール」という用語は、挙げたものなどの同等のエステル形成性誘導体を含む。しかし、いずれの分子量子要件も、それらの誘導体ではなく、対応するジオールを指す。

10

20

30

40

50

【0026】

前述の長鎖グリコールおよび低分子量ジオールと反応して、コポリエーテルエステルポリマーを生成し得るジカルボン酸は、低分子量の、すなわち、約300未満の分子量を有する脂肪族、脂環式または芳香族のジカルボン酸である。本明細書で使用される場合の「ジカルボン酸」という用語は、コポリエーテルエステルポリマーを形成する際にグリコールおよびジオールとの反応におけるジカルボン酸のように実質的に機能する二個のカルボキシル官能基を有するジカルボン酸の官能的等価物を含む。これらの同等物は、エステルおよびエステル形成性誘導体、例えば、酸ハロゲン化物および酸無水物を含む。分子量要件は、酸に関し、その同等のエステルまたはエステル形成性誘導体に関しない。

【0027】

したがって、300を超える分子量を有するジカルボン酸のエステル、または300を超える分子量を有するジカルボン酸の官能的同等物が含まれるが、対応する酸は、約300未満の分子量を有することを条件とする。ジカルボン酸は、コポリエーテルエステルポリマーの形成および本発明の難燃性組成物中のポリマーの使用を実質的に妨げない任意の置換基または組合せを有し得る。

【0028】

本明細書で使用される場合、「芳香族ジカルボン酸」という用語は、それぞれ飽和炭素原子に結合した2個のカルボキシル基を有するカルボン酸を指す。カルボキシル基が結合している炭素原子が飽和しており、かつ環中にある場合、その酸は脂環式である。共役不飽和を有する脂肪族または脂環式酸は、ホモ重合のためにしばしば用いることができない。しかし、マレイン酸などの一部の不飽和酸は用いることができる。

【0029】

本明細書で使用される場合、「芳香族ジカルボン酸」という用語は、それぞれ炭素環状芳香族環構造中の炭素原子に結合した2個のカルボキシル基を有するジカルボン酸を指す。官能性カルボキシル基の両方が、同じ芳香環に結合していることは必ずしも必要でなく、2個以上の環が存在する場合、それらは、脂肪族または芳香族の二価の基または-O-もしくは-SO₂-などの二価の基で連結され得る。用いられ得る代表的で有用な脂肪族酸および脂環式酸としては、セバシン酸；1,3-シクロヘキサジカルボン酸；1,4-シクロヘキサジカルボン酸；アジピン酸；グルタル酸；4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸；2-エチルスベリン酸；シクロペンタンジカルボン酸デカヒドロ-1,5-ナフチレンジカルボン酸；4,4'-ビスシクロヘキシルジカルボン酸；デカヒドロ-2,6-ナフチレンジカルボン酸；4,4'-メチレンビス(シクロヘキシル)カルボン酸；および3,4-フランジカルボン酸が挙げられる。好ましい酸は、シクロヘキサン-ジカルボン酸およびアジピン酸である。

【0030】

代表的な芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸；ピ安息香酸；2つのベンゼン核を有する置換ジカルボキシ化合物、例えば、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン；p-オキシ-1,5-ナフタレンジカルボン酸；2,6-ジナフタレンカルボン酸；2,7-ナフタレンジカルボン酸；4,4'-スルホニルジ安息香酸ならびにこれらのC₁~C₁₂アルキル、および環置換誘導体、例えば、ハロ、アルコキシ、およびアリール誘導体が挙げられる。p-(ベータ-ヒドロキシエトキシ)安息香酸などのヒドロキシル酸も、芳香族ジカルボン酸も用いられることを条件として、用いることができる。

【0031】

芳香族ジカルボン酸は、本発明に有用なコポリエーテルエステルエラストマーを調製するための好ましいクラスである。芳香族酸の中では、8~16個の炭素原子を有するもの、特に単独でのまたはフタル酸および/もしくはイソフタル酸の混合物と一緒にテレフタル酸が好ましい。

【0032】

コポリエーテルエステルエラストマーは、好ましくは15または約15から99または

10

20

30

40

50

約 99 重量パーセントで上記式 (B) に相当する短鎖エステル単位を含み、残りは上記式 (A) に相当する長鎖エステル単位である。より好ましくは、コポリエーテルエステルエラストマーは、20 または約 20 から 95 または約 95 重量パーセント、さらにより好ましくは 50 または約 50 から 90 または約 90 重量パーセントで短鎖エステルを含み、残りは、長鎖エステル単位である。より好ましくは、上記式 (A) および式 (B) 中 R で表される基の少なくとも約 70% は、1, 4 - フェニレン基であり、上記式 (B) 中の D で表される基の少なくとも約 70% は、1, 4 - ブチレン基であり、1, 4 - フェニレン基でない R 基のパーセントと、1, 4 - ブチレン基でない D 基のパーセントとの合計は、30% を超えない。第 2 のジカルボン酸がコポリエーテルエステルを製造するために用いられる場合、イソフタル酸が好ましく、第 2 の低分子量ジオールが用いられる場合、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、シクロヘキサジメタノール、またはヘキサメチレングリコールが好ましい。

10

20

30

40

50

【0033】

2 種以上のコポリエーテルエステルエラストマーのブレンドまたは混合物を用いることができる。混合物で用いられるコポリエーテルエステルエラストマーは、個別基準でエラストマーについて本明細書で開示される値の範囲内に入る必要はない。しかし、2 種以上のコポリエーテルエステルエラストマーのブレンドは、加重平均基準でコポリエーテルエステルについて本明細書に記載される値に従わなければならない。例えば、当量の 2 種のコポリエーテルエステルエラストマーを含有する混合物において、加重平均 45 重量パーセントの短鎖エステル単位に関して、一方のコポリエーテルエステルエラストマーは 60 重量パーセントの短鎖エステル単位を含有することができ、他方の樹脂は 30 重量パーセントの短鎖エステル単位を含有することができる。

【0034】

好ましいコポリエーテルエステルエラストマーとしては、限定されるものではないが、(1) ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール；(2) イソフタル酸、テレフタル酸およびこれらの混合物から選択されるジカルボン酸；ならびに(3) 1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオールおよびこれらの混合物から選択されるジオールを含むモノマーから、または(1) ポリ(トリメチレンオキシド)グリコール；(2) イソフタル酸、テレフタル酸およびこれらの混合物から選択されるジカルボン酸；ならびに(3) 1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオールおよびこれらの混合物から選択されるジオールを含むモノマーから、または(1) エチレンオキシドキャップドポリ(プロピレンオキシド)グリコール；(2) イソフタル酸、テレフタル酸およびこれらの混合物から選択されるジカルボン酸；ならびに(3) 1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオールおよびこれらの混合物から選択されるジオールを含むモノマーから調製されるコポリエーテルエステルエラストマーが挙げられる。

【0035】

好ましくは、本明細書に記載されるコポリエーテルエステルエラストマーは、テレフタル酸および/もしくはイソフタル酸のエステルもしくはエステルの混合物、1, 4 - ブタンジオールならびにポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールもしくはポリ(トリメチレンエーテル)グリコールもしくはエチレンオキシドキャップドポリプロピレンオキシドグリコールから製造されるか、またはテレフタル酸のエステル、例えば、ジメチルテレフタレート、1, 4 - ブタンジオールおよびポリ(エチレンオキシド)グリコールから製造される。より好ましくは、コポリエーテルポリエステルは、テレフタル酸のエステル、例えば、ジメチルテレフタレート、1, 4 - ブタンジオールおよびポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールから製造される。

【0036】

適切なコポリエーテルエステルエラストマーの例は、本件特許出願人から商標 Hytr e l (登録商標) で市販されている。

【0037】

コポリエステル熱可塑性エラストマーは、ISO 法 868 により測定して、55 D 以下

、好ましくは50D以下、最も好ましくは40Dと50Dの間のデュロメータ硬さを有し得る。

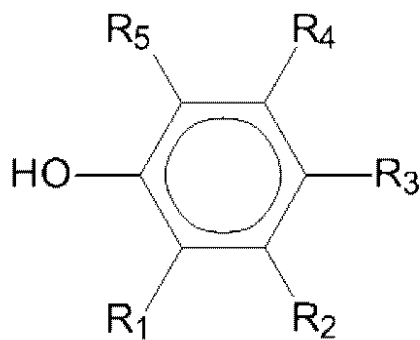
【0038】

本組成物は、3から40重量パーセントのポリフェニレンエーテル（PPE）を含む。他の実施形態は、3から30重量パーセント、5から25重量パーセント、6から25重量パーセント、および6から20重量パーセントのPPEを含む。当技術分野で公知のPPE樹脂は、PPE樹脂（b）、例えば、一般式（I）（式中、それぞれの R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、または置換炭化水素基（例えば、ハロゲン炭化水素基）の中から選択される）により記載される少なくとも1種の化合物の酸化重合によって得られるホモポリマーまたはコポリマーとして用いられてもよい。

10

【0039】

【化3】



20

(I)

【0040】

このポリマーの具体例としては、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジエチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-エチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-プロピル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジプロピル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-プロピル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジメトキシ-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジクロロメチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジブromoメチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジフェニル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジトリチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジクロロ-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジベンジル-1，4-フェニレン）エーテル、およびポリ（2，5-ジメチル-1，4-フェニレン）エーテルが挙げられる。特に好ましいPPE樹脂は、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレン）エーテルである。ポリフェニレンエーテルコポリマーの例は、いくらかの量のアルキル-3-置換フェノールを含有するコポリマーであり、例えば、スチレンがこれらのポリフェニレンエーテルにグラフトしている上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位のコポリマー中の2，3，6-トリメチルフェノールも使用され得る。グラフトスチレン化合物を有するポリフェニレンエーテルの例には、スチレン、アルファ-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどを、上記ポリフェニレンエーテルにグラフト重合させることによって得られるコポリマーが含まれる。

30

40

【0041】

好ましくは、本発明で用いられるPPE樹脂は、クロロホルム溶媒中30℃で測定される場合、0.15から0.65dL/gの固有粘度を有し、0.30から0.60dL/gが特に好ましい。

50

【 0 0 4 2 】

本組成物は、0.1から6.0重量パーセント、好ましくは0.5から6重量パーセントまたは0.5から3.0重量パーセントのアイオノマーを含む。本明細書で使用される場合の「アイオノマー」という用語は、アルカリ金属イオンカルボン酸塩、例えば、カルボン酸ナトリウムであるイオン性基を含むポリマーを指す。このようなポリマーは一般に、例えば、塩基との反応によって、本明細書で定義されるとおりに、前駆体酸コポリマーのカルボン酸基を部分的または完全に中和することによって製造される。アルカリ金属アイオノマーの例は、ナトリウムアイオノマー（またはナトリウム中和アイオノマー）、例えば、共重合されたメタクリル酸単位のカルボン酸基のすべてまたは一部がカルボン酸ナトリウムの形態である、エチレンとメタクリル酸とのコポリマーである。

10

【 0 0 4 3 】

アイオノマーポリマーは、前駆体酸コポリマーのイオン性で、中和された、または部分的に中和された誘導体であるアイオノマーを含む。前駆体酸コポリマーは、2から10個の炭素を有する α -オレフィンの共重合単位、および前駆体酸コポリマーの全重量に基づいて、約5から約30重量%、約5から25重量%、または約10から約25重量%の3から8個の炭素を有する β -エチレン性不飽和カルボン酸の共重合単位を含む。

【 0 0 4 4 】

適切な α -オレフィンモノマーとしては、限定されるものではないが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなど、およびこれらの α -オレフィンの2種以上の混合物が挙げられる。好ましくは、 α -オレフィンはエチレンである。

20

【 0 0 4 5 】

適切な β -エチレン性不飽和カルボン酸モノマーとしては、限定されるものではないが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、モノメチルマレイン酸、およびこれらの酸モノマーの2種以上の混合物が挙げられる。好ましくは、 β -エチレン性不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、および2種以上のアクリル酸またはメタクリル酸の混合物から選択される。

【 0 0 4 6 】

前駆体酸コポリマーは、他のモノマー、例えば、2から10個、もしくは好ましくは3から8個の炭素を有する不飽和カルボン酸、またはこの誘導体の共重合単位をさらに含み得る。適切な酸誘導体としては、酸の無水物、アミド、およびエステルが挙げられる。エステルが好ましい。不飽和カルボン酸の好ましいエステルの具体例としては、限定されるものではないが、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ウンデシルアクリレート、ウンデシルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、オクタデシルメタクリレート、ドデシルアクリレート、ドデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)メタクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)ベヘニルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)ベヘニルエーテルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)フェニルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)フェニルエーテルメタクリレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジブチル

30

40

50

マレエート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジブチルフマレート、ジメチルフマレート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。好ましい適切なモノマーの例としては、限定されるものではないが、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニルアセテート、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。しかし、好ましくは、前駆体酸コポリマーは、いずれの有意な量においても他のモノマーを含まない。

【0047】

前駆体酸コポリマーの混合物も適切であるが、コポリマーの特性が、本明細書に記載される範囲内であることを条件とする。例えば、異なる量の共重合カルボン酸モノマーまたは異なるメルトインデックスを有する2種以上のジポリマーを用いることができる。また、ジポリマーおよびターポリマーを含む前駆体酸コポリマーの混合物も適切であり得る。

10

【0048】

前駆体酸コポリマーは、190 および2.16 kgでASTM法D1238に従って決定して、約10から約1000 g / 10分、または約20から約500 g / 10分、または約40から約300 g / 10分、または約50から約250 g / 10分のメルトフローレート(MFR)を有し得る。

【0049】

本明細書に記載されるアイオノマー組成物において有用なアイオノマーを得るために、前駆体酸コポリマーは、前駆体酸コポリマー中のカルボン酸基が反応して、カルボン酸基を形成するように、塩基で中和される。好ましくは、前駆体酸コポリマーの基は、非中和前駆体酸コポリマーについて計算または測定して、前駆体酸コポリマーの全カルボン酸含有量に基づいて、約40%から約90%、または約40%から約70%、または約43%から約60%のレベルに中和される。

20

【0050】

任意の安定なカチオンが、アイオノマー中のカルボン酸基に対する対イオンとして適切であると考えられるが、本発明の組成物を製造するためには、一価のカチオン、例えば、アルカリ金属のカチオンが好ましい。さらにより好ましくは、前駆体酸のカルボン酸基の水素原子の約30%から約90%、または約40%から約90%、または約40%から約70%、または約43%から約60%がナトリウムカチオンで置き換えられているナトリウムアイオノマーを与えるために、塩基は、ナトリウムイオン含有塩基である。アイオノマーの中和の特定のレベルは、中和率と称される。

30

【0051】

本発明の一実施形態は、アイオノマーが、エチレン/メタクリル酸コポリマーの重量に基づいて約5から25重量%のメタクリル酸繰返し単位を有するエチレン/メタクリル酸コポリマーを含み；より具体的には、エチレン/メタクリル酸コポリマーが、0.40から約0.70の中和率を有するものである。

【0052】

本明細書で用いられるアイオノマーを得るために、前駆体酸コポリマーは、任意の従来の手順、例えば、米国特許第3,404,134号明細書および同第6,518,365号明細書に開示されたものによって中和され得る。本発明に適切なアイオノマーは、Surllyn(登録商標)樹脂ブランド下で、本件特許出願人から入手できるか；またはそれらは、合成によって調製され得る。

40

【0053】

中和されたままのアイオノマーは、190 および2.16 kgでASTM法D1238に従って決定して、約0.1から約50 g / 10分以下、または約0.2から約30 g / 10分以下、または約0.3から約25 g / 10分以下、または約0.5から約10 g / 10分以下、または約0.6から約5 g / 10分以下のMFRを有し得る。

【0054】

50

本組成物は、式 E / X / Y

[式中、

E は、エチレンから形成される基であり；

X は、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}^1) - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}^2$

(式中、 R^1 は、H、 CH_3 または C_2H_5 であり、 R^2 は、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基である)

から形成される基；ビニルアセテート；およびこれらの混合物からなる群から選択され；

Y は、グリシジル(メタ)アクリレートから形成される基である]

のエチレンコポリマーからなる群から選択される 0 . 1 から 8 . 0 重量パーセント、好ましくは 0 . 5 から 6 重量パーセントのポリマー強化剤を含み、

ここで、X は、E / X / Y コポリマーの 0 から 5 0 重量パーセントを構成し、Y は、約 2 . 0 から 1 5 重量パーセントであり、E は残りの重量パーセントである。Y は、E / X / Y コポリマー中、約 2 . 0 から 1 2 重量パーセント、約 2 . 0 から 1 0 重量パーセント、2 . 0 から約 8 重量パーセントの範囲であってもよい。

【 0 0 5 5 】

特に断りのない限り、説明のために、「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルを含むことが意味される。

【 0 0 5 6 】

本組成物は、好ましくはアイオノマーとポリマー強化剤の重量比を約 0 . 2 5 : 1 から 1 0 : 1 で有する。他の実施形態は、アイオノマーとポリマー強化剤の重量比を約 0 . 3 3 : 1 から約 5 : 1、0 . 5 : 1 から約 5 : 1 で含む。

【 0 0 5 7 】

本組成物は、さらなる添加剤、例えば、熱安定剤、酸化安定剤、および/または光安定剤；着色剤；潤滑剤；離型剤などを場合によって含んでもよい。このような添加剤は、得られる材料の所望の特性に応じて添加することができ、所望の特性に対するこれらの量の調節は、当業者の知識の範囲内である。

【 0 0 5 8 】

本明細書において、本組成物は、溶融ブレンドすることによる混合物であり、ここで、ポリマー成分のすべては十分に混合され、非ポリマー成分のすべてはポリマーマトリックス中で十分に分散される。いずれの溶融ブレンド法も、本発明のポリマー成分および非ポリマー成分を混合するために使用することができる。例えば、ポリマー成分および非ポリマー成分は、単軸押出機もしくは二軸押出機、攪拌機、単軸もしくは二軸混練機、またはバンパリーミキサーなどの溶融混合機中に供給することができ、添加工程は、成分すべての一度の添加、またはバッチでの徐々の添加であってもよい。ポリマー成分および非ポリマー成分が、バッチで徐々に添加される場合、ポリマー成分および/または非ポリマー成分の一部が最初に添加され、次いで、十分に混合された組成物が得られるまで、その後添加される残りのポリマー成分および非ポリマー成分と溶融混合される。

【 0 0 5 9 】

別の態様において、本発明は、本明細書で開示される熱可塑性組成物を成形することによって物品を製造する方法に関する。物品の例は、自動車部品またはエンジン部品または電気/電子部品である。「成形する」によって、任意の成形技術、例えば、押出し、射出成形、熱成形、圧縮成形またはブロー成形などが意味される。好ましくは、物品は、射出成形またはブロー成形によって成形される。

【 0 0 6 0 】

別の実施形態は、ブロー成形物品の形成における上に開示された組成物の使用であって、

溶融ブレンドされた組成物を押出しして、ブロー成形型中にパリソンを与える工程；

パリソンを型の上部と底部で挟む工程；パリソンを密閉ブロー成形型内で膨らませる工程；

膨らませたパリソンを、その壁面が冷却し、型内壁に対して結晶化するまで、内部ガス

10

20

30

40

50

圧で保持する工程；および

ブロー成形物品を型から取り出す工程を含む使用である。

【0061】

別の実施形態は、135.35 mmの長さ、12.89 mmの幅および3.23 mmの深さを有する型穴中で成形され、60 mmの長さに切断された射出成形試験片が、1から20 Hzまでから選択される周波数範囲にわたって、ISO 6721-5に従って動的機械分析で測定して、23 での曲げ貯蔵弾性率 (E'_{23}) と比較して、140 で少なくとも20%、好ましくは少なくとも25%の曲げ貯蔵弾性率 (E'_{140}) の保持率を有する、上に開示されたとおりの組成物である。様々な実施形態において、それぞれ、測定では1 Hz、5 Hz、10 Hz、15 Hz、および20 Hzの周波数を用いることができる。別の実施形態は、上に述べたとおりの曲げ貯蔵弾性率の保持率、および140 で少なくとも50 MPaの曲げ貯蔵弾性率を有する組成物である。本明細書において、「高温での高剛性」という用語は、組成物が、少なくとも20%、好ましくは少なくとも25%の曲げ貯蔵弾性率の保持率、 $E'_{140} / E'_{23} \times 100\%$ を有することを意味する。

10

【0062】

別の実施形態は、2 mmの穴あけを有しないことを除いてASTM D 813で規定されたとおりに調製された圧縮成形試験片が、100 の試験温度でASTM D 813に従って200,000サイクルの屈曲後に3つの試験片の平均で20 mm以下の合計クラック長さを示す、上に開示されたとおりの組成物である。本明細書において、「曲げ疲労耐性」という用語は、組成物が、上述の条件下で20 mm以下の合計クラック長さを示すことを意味する。

20

【0063】

本明細書で開示される組成物は、マイナス100 とプラス150 の間のガラス転移として定義される1つまたは複数の低温ガラス転移、および場合によって、PPEの存在のために約200 を超える高温ガラス転移を有する。一実施形態は、1 Hzの周波数、および2 /分の温度走査速度でISO法6721-5に従って動的機械分析で測定して；1つまたは複数の低温ガラス転移の最大が、マイナス25 以下、好ましくはマイナス30 以下である、上に開示されたとおりの組成物である。1つまたは複数の低温ガラス転移の最大は、DMA走査における最大タンジェントデルタピークのガラス転移として定義される。

30

【0064】

別の実施形態は、10 kgの重量下230 の温度で国際標準ISO 1133:1997 (E)の方法で測定して、1.0以上、好ましくは1.2以上のメルトフローレートを有する、上に開示されたとおりの組成物である。高い処理量が必要である場合、約1.0以上のメルトフローレートが、ブロー成形物品の製造において特に有利である。

【0065】

別の実施形態は、

高温での高剛性および1.0以上のメルトフローレートの組合せ；高温での高剛性、1.0以上のメルトフローレート、および曲げ疲労耐性の組合せ；または高温での高剛性、1.0以上のメルトフローレート、曲げ疲労耐性、および140 の少なくとも50 MPaの曲げ貯蔵弾性率の組合せを必要とする用途における、

40

52から96.9重量パーセントの1種または複数種のコポリエステル熱可塑性エラストマー；

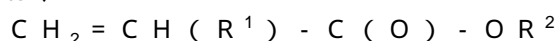
3から40重量パーセントのポリフェニレンエーテル；および

式E / X / Y

[式中：

Eは、エチレンから形成される基であり；

Xは、



50

(式中、 R^1 は、H、 CH_3 または C_2H_5 であり、 R^2 は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基である)から形成される基；ビニルアセテート；およびこれらの混合物からなる群から選択され；ここで、Xは、E/X/Yコポリマーの0から50重量%を構成し；

Yは、グリシジル(メタ)アクリレートから形成される基である]

のエチレンコポリマーからなる群から選択される0.1から8重量パーセントのポリマー強化剤

を含む溶融混合ブレンドを含む組成物の使用であって、

組成物は、マイナス100 とプラス150 の間で低温ガラス転移を有する使用である。

【0066】

別の実施形態は、上に開示された組成物を含む成形物品である。具体的な成形物品は、CVJ(等速ジョイント)ブーツを含む自動車ドライブシャフトアクセル用途用のブーツ、プロペラシャフトジョイントブーツ、および自動車車両においてジョイント、リンク装置、またはギアを封止するために使用される他の複雑なブーツ；外気取入ダクトならびにターボチャージャー付きエンジンで使用される加圧型インレットダクトおよびアウトレットダクトを含む自動車用途用のエアダクト；ならびにエアブレーキチューブを含む高温での高剛性を必要とする押出チューブおよびパイプからなる群から選択される。

【0067】

方法

曲げ貯蔵弾性率

曲げ貯蔵弾性率は、射出成形試験片に対してDMA測定によって決定した。試験片型穴は、135.35mmの長さ、12.89mmの幅および3.23mmの深さを有した。型温度は、45 から55 であり；組成物の溶融温度は、245 から265 の範囲であった。試験片は60mmの長さに切断した。DMA測定は、TA Instrument sモデルDMA Q800を用いて行った。試験片を35mmのデュアルカンチレバークランプ上で固定し、中心と端部のクランプの間に17.5mmの間隔を与えた。測定は、2.0 /分のランプ速度とともにマイナス145 から+170 の温度範囲にわたって、1から20Hzの範囲から選択される周波数で行った。23 での貯蔵弾性率(E'_{23})および140 での貯蔵弾性率(E'_{140})を決定し、比 $E'_{140}/E'_{23} \times 100\%$ により、貯蔵弾性率の保持率を得た。

【0068】

ガラス転移温度

ガラス転移温度は、上に記載されたとおりの射出成形試験片に対してDMA測定によって決定した。試験片は、1Hzの周波数、および2 /分の温度走査速度でISO法6721-5に従って動的機械分析で測定したとおりであった。ガラス転移は、タンジェントデルタピークの頂点と考えた。表1は、2つの低温ガラス転移を示す一部の比較例についての2つのガラス転移を記載する。

【0069】

曲げ疲労耐性

曲げ疲労耐性は、試験片の2mmの穴あけを行わなかったことを除いて、250 でホットプレス上ASTM D813により規定されるとおりに調製した圧縮成形試験片に対して、De Mattia Flex Fatigue Machine Model D(Getty Machine and Mold Inc.製)によって決定した。5Hzの曲げ周波数を用いた。3つの試験片の合計クラック長さの平均を、100 の試験温度でASTM D813に従って200,000サイクルの屈曲後に決定した。この試験における最大クラック長さは、試料の巾(25mm)である。

【0070】

デュロメータ硬さ

デュロメータ硬さは、ISO法868によって測定した。

【0071】

10

20

30

40

50

メルトフローレート

メルトフローレートは、10 kg 下 230 の温度で国際標準 ISO 1133 : 1997 (E) の方法に従ってペレットに対して Extrusion Plastometer MP 987 (Tinius Olsen 製) を用いて測定した。メルトフローレート測定前に、顆粒を窒素パージによって真空下 80 で少なくとも 8 時間乾燥させた。表 1 は、1 つの試料の 3 つの測定から得た平均値を示す。

【0072】

混練

実施例および比較実施例について表 1 に記載した成分の溶融混合ブレンドは、以下の手順に従って行った。表 1 に記載した PPE 樹脂および熱安定剤を、ZSK 26 mm 二軸押出機 (Coperion Corporation) の後部に供給した。ポリエーテルエステルコポリマー、イオノマー、および E/X/Y エチレンコポリマーを合わせて、側部フィーダーによって押出機に供給した。押出機の温度は、後部フィーダーから側部フィーダーの先端まで 300 で設定した。側部フィーダーからダイまでの押出機の温度は、260 に設定した。250 rpm のスクリュ速度および 11.34 kg / 時間の処理量は、押出機の通常の条件である。表に示した分量は、熱可塑性組成物の全重量に基づいて重量パーセントで示す。

10

【0073】

材料

ポリエーテルエステルは、50 D のデュロメータ硬さを有し、テレフタル酸と 1,4 - ブタンジオールとのエステルに基づく短いポリエステル繰返し単位を約 52 重量パーセント、テレフタル酸と 1400 の分子量のポリ(テトラメチレングリコールオキシド)グリコールとのエステルに基づく長いポリエステル繰返し単位を約 48 重量パーセント含むポリエーテルエステルコポリマー樹脂をいう。

20

【0074】

Hytrel (登録商標) HTR 8341C BK は、ポリエーテルエステル(本件特許出願人から入手できる)である。

【0075】

PPE は、Noryl (登録商標) 640 ポリフェニレンエーテル樹脂 (GE Plastics から入手できる) をいう。

30

【0076】

E/X/Y - 1 は、エチレン/ブチルアクリレート/グリシジルメタクリレート(66/22/12 の重量比)ターポリマー樹脂をいう。

【0077】

E/X/Y - 2 は、エチレン/ブチルアクリレート/グリシジルメタクリレート(66/25/9 の重量比)ターポリマー樹脂をいう。

【0078】

アイオノマー - A 樹脂は、中和されたエチレン - メタクリル酸コポリマー(11 重量%の MAA、58 モル%の中和された Na) である。

【0079】

Irganox (登録商標) 1010 安定剤は、Ciba Specialty Chemicals Inc, Switzerland から入手できた。

40

【0080】

Irganox (登録商標) PS 800 は、ジラウリルチオジプロピオネート (Ciba Specialty Chemicals Inc, Switzerland から入手できる) をいう。

【0081】

Naugard (登録商標) 445 ヒンダードアミンは、4,4' ジ(, -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン (Uniroyal Chemical Company, Middlebury, Conn. から市販されている) をいう。

50

【0082】

LDPEは、 0.929 g/cm^3 および 115 の融点の低密度ポリエチレンをいう。

【実施例】

【0083】

実施例1～6および比較実施例C1～C3

それぞれの組成物について表1に記載した成分を、方法のセクションで開示したとおりに押出機中で溶融ブレンドした。試験片は、方法のセクションに開示した方法に従って調製し、物理的試験の結果も、表1に記載する。

【0084】

実施例1～6は、 23% 以上の E'_{140}/E'_{23} により実証されるとおりに高温での高剛性を維持しながら、約 1.0 以上のメルトフローレートを示す。一方、アイオノマーをまったく有しないがPPEを含む、比較実施例C1～比較実施例C3は、約 $28\sim 30\%$ の E'_{140}/E'_{23} を示すが； 0.8 以下のメルトフローレートを有する。

【0085】

比較実施例C1は、実施例1または1.2に対して 0.6 のメルトフローレートを有する。これは、 0.9 重量パーセントのアイオノマーの添加がメルトフローレートの倍加をもたらしたからであり、驚くべきことで、予想外である。組成物中の小さな変化が、メルトフローレートにこのように大きな効果を有し；なお依然として高温での高剛性を維持することは予想されないところである。メルトフローレートにおける 62% の改善は、 20 重量%のPPEにおいて比較実施例C3を実施例3と比較することで明らかである。

【0086】

10



20

【表 1】

表 1

実施例	1	2	3	C1	C2	C3	4	5	6
ポリエーテルエステル	85.7	80.4	76	86.6	85.7	76.8	88.65	83.4	85.4
PPE	10	15	20	10	10	20	8	12	8
E/X/Y-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E/X/Y-2	1.8	2	1.6	1.8	1.8	1.6	1	1	3
アイオノマー-A	0.9	1	0.8	0	0	0	0.75	2	2
アイオノマー:E/X/Y 比	1:2	1:2	1:2	-	-	-	0.75:1	2:1	0.66:1
LDPE	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-
Irganox® 1010	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Irganox® PS800	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Naugard® 445	1	1	1	1	1	1	1	1	1
物理的特性									
貯蔵弾性率、23 °C (MPa) (E'_{23})	152.4	236.8	205.9	162.2	153.6	223.1	159	191.3	154.2
貯蔵弾性率、140 °C (MPa) (E'_{140})	39.1	57.7	59.8	46.6	42.7	68.7	37.2	46.9	37.4
% 保持率 (E'_{140}/E'_{23}) × 100 %	25.7	24.4	29.0	28.7	27.8	30.8	23.4	24.5	24.2
ガラス転移 (°C)	-37.2	-35.5	-34.9	-36.1	-37	-40.1	-37.9	-42.3	-34.2
マルチフローレート、230°C、10 Kg (g/分)	1.2	2.2	1.3	0.6	0.5	0.8	2.6	1.3	0.96
曲げ疲労耐性、クラック長さ (200,000 サイクル、100°Cにおける) (mm)	1	23	25	0	0.2	25	5	8	1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2011/038286
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 67/00(2006.01); C08L 71/12(2006.01); C08L 23/08(2006.01); C08K 3/10(2006.01); C08J 5/00(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) C08L 67/00; C08K 3/30; C08L 67/02; C08L 53/00; C08L 71/12; C08L 51/04; C08K 3/18; C08L 53/02; C08J 5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: polyester-poly(phenylene ether) composition, copolyester thermoplastic elastomer, ionomer, polymeric toughener, ethylene-glycidyl acrylate copolymer		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4866130 A (BROWN, S. B. et al.) 12 September 1989 See abstract, columns 1 to 2, column 9, columns 11 to 12.	1-10
Y	US 5155157 A (STATZ, R. J. et al.) 13 October 1992 See abstract, columns 2 to 5, claims.	1-10
A	US 2003-0083435 A1 (ICHIKAWA, Y. et al.) 01 May 2003 See the whole document.	1-10
A	JP 2004-010694 A (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 15 January 2004 See the whole document.	1-10
A	JP 05-339493 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO., LTD.) 21 December 1993 See the whole document.	1-10
A	WO 2009-094359 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 30 July 2009 See the whole document.	1-10
A	WO 2006-086334 A1 (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 17 August 2006 See the whole document.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 JANUARY 2012 (19.01.2012)		Date of mailing of the international search report 19 JANUARY 2012 (19.01.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Jung Doo Young Telephone No. 82-42-481-8699 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2011/038286

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4866130 A	12.09.1989	EP 0232367 A1	19.08.1987
		EP 0232367 B1	25.07.1990
		EP 0327870 A2	16.08.1989
		EP 0327870 A3	06.03.1991
		JP 02-004856 A	09.01.1990
		JP 07000736 B2	11.01.1995
		KR 10-1989-0013127 A	21.09.1989
		KR 10-1995-0009158 B1	16.08.1995
		US 4806297 A	21.02.1989
		US 4978715 A	18.12.1990
		US 5079297 A	07.01.1992
		WO 87-00850 A1	12.02.1987
		US 5155157 A	13.10.1992
EP 0564560 B1	20.03.1996		
JP 03140778 B2	15.12.2000		
KR 10-1993-0703398 A	30.11.1993		
WO 92-12206 A1	23.07.1992		
US 2003-0083435 A1	01.05.2003	JP 2002-356608 A	13.12.2002
		US 6653402 B2	25.11.2003
JP 2004-010694 A	15.01.2004	None	
JP 05-339493 A	21.12.1993	None	
WO 2009-094359 A1	30.07.2009	CN 101925654 A	22.12.2010
		CN 101977990 A	16.02.2011
		EP 2235107 A1	06.10.2010
		EP 2235108 A1	06.10.2010
		JP 2011-510161 A	31.03.2011
		JP 2011-510161 T	31.03.2011
		JP 2011-510162 A	31.03.2011
		JP 2011-510162 T	31.03.2011
		KR 10-2010-0115772 A	28.10.2010
		KR 10-2010-0126702 A	02.12.2010
		US 2009-0192266 A1	30.07.2009
		US 2009-0192268 A1	30.07.2009
		US 2009-0192269 A1	30.07.2009
		WO 2009-094362 A1	30.07.2009
WO 2006-086334 A1	17.08.2006	CA 2597062 A1	17.08.2006
		CN 101155874 A0	02.04.2008
		EP 1846503 A1	24.10.2007
		JP 2008-530274 A	07.08.2008
		JP 2008-530274 T	07.08.2008
		KR 10-2007-0115937 A	06.12.2007
		US 2006-0223923 A1	05.10.2006
		US 2010-0273945 A1	28.10.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2011/038286

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 7989548 B2	02.08.2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

Fターム(参考) 4J002 BB084 BB233 CF031 CF101 CH072 GM00 GN00