

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7466445号  
(P7466445)

(45)発行日 令和6年4月12日(2024.4.12)

(24)登録日 令和6年4月4日(2024.4.4)

(51)国際特許分類

F I

C O 8 G 69/48 (2006.01)

C O 8 G 69/48

C O 8 L 77/00 (2006.01)

C O 8 L 77/00

請求項の数 16 (全21頁)

|                   |                               |          |                                           |
|-------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2020-527017(P2020-527017)   | (73)特許権者 | 505005522                                 |
| (86)(22)出願日       | 平成30年11月16日(2018.11.16)       |          | アルケマ フランス                                 |
| (65)公表番号          | 特表2021-503526(P2021-503526 A) |          | フランス国 コロンブ、9 2 7 0 0 リュ、デスティエンヌ、ドルブ、4 2 0 |
| (43)公表日           | 令和3年2月12日(2021.2.12)          | (74)代理人  | 110002077                                 |
| (86)国際出願番号        | PCT/FR2018/052870             |          | 園田・小林弁理士法人                                |
| (87)国際公開番号        | WO2019/097179                 | (72)発明者  | ピノー、クエンタン                                 |
| (87)国際公開日         | 令和1年5月23日(2019.5.23)          |          | フランス国 2 7 0 0 0 エヴルー、リュ                   |
| 審査請求日             | 令和3年11月9日(2021.11.9)          |          | フランソワ トリュフォ 3 1                           |
| (31)優先権主張番号       | 1760880                       | (72)発明者  | ブロンデル、フィリップ                               |
| (32)優先日           | 平成29年11月17日(2017.11.17)       |          | フランス国 2 7 3 0 0 ベルネー、コ                    |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | フランス(FR)                      |          | ート サン ミッシェル、レジダンス ル                       |
|                   |                               |          | モン ジョリ 2番                                 |
|                   |                               | (72)発明者  | フラット、ジャンージャック                             |
|                   |                               |          | フランス国 2 7 1 7 0 グビリエール、                   |
|                   |                               |          | 最終頁に続く                                    |

(54)【発明の名称】 改善された耐摩耗性と改善された引裂き抵抗を示すブロックコポリマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つの硬質ポリアミドPAブロック及び少なくとも1つの可撓性ブロックを含むブロックコポリマーであって、該ブロックコポリマーが、ポリカルボジイミドでブロックされた少なくとも1つのカルボン酸鎖末端を含むこと、及び該ブロックコポリマーが、非架橋線状形態であって、その分散度Mw/Mnが3未満であることを特徴とする、ブロックコポリマー。

【請求項2】

ポリカルボジイミドの重量平均分子量が、10000g/molを超える、請求項1に記載のコポリマー。

【請求項3】

ポリカルボジイミドの重量含有量が、コポリマーの総重量に対して0.5から10重量%を占める、請求項1及び2のいずれかに記載のコポリマー。

【請求項4】

前記カルボン酸が、前記ポリカルボジイミドのカルボジイミドとの反応により尿素結合を形成する、請求項1から3のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項5】

前記可撓性ブロックが、ポリエーテル、ポリエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、及びそれらの混合物又はコポリマーから選択される少なくとも1つのブロックを含む、請求項1から4のいずれか一項に記載のコポリマー。

## 【請求項 6】

前記可撓性ブロックが、少なくとも 1 つのポリエーテル P E を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のコポリマー。

## 【請求項 7】

前記可撓性ブロックが、少なくとも 1 つのポリエステル P E S を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のコポリマー。

## 【請求項 8】

前記ポリアミド P A ブロックが、以下のポリアミド単位：1 1、1 2、6、6 1 0、6 1 2、1 0 1 0、1 0 1 2、及びそれらの混合物又はコポリアミドの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のコポリマー。

## 【請求項 9】

可撓性ブロックに対する P A ブロックの重量比が、0 . 3 から 1 0 の範囲内である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のコポリマー。

## 【請求項 1 0】

ポリアミドブロック及び可撓性ブロックを含むコポリマーであって、コポリマーの押出性、コポリマーの延伸性、コポリマーの耐摩耗性、引裂強度及び耐久性を、その分散度を増加させることなく、改善するための、少なくとも 1 つのカルボン酸鎖末端を含み、ここで、コポリマーの少なくとも 1 つのカルボン酸鎖末端がポリカルボジイミドのカルボジイミド官能基でブロックされている、コポリマーを製造するための方法におけるポリカルボジイミドの使用。

## 【請求項 1 1】

ポリカルボジイミドが、1 0 0 0 0 g / m o l を超える重量平均分子量を有する、請求項 1 0 に記載の使用。

## 【請求項 1 2】

組成物の総重量に対して、

- － 5 1 重量% から 9 9 . 9 重量% の前記コポリマー、
- － 0 . 1 重量% から 4 9 重量% の、ポリアミド、官能性ポリオレフィン、コポリエーテルエステル、熱可塑性ポリウレタン ( T P U ) 、エチレンと酢酸ビニルとのコポリマー、エチレンとアクリレートとのコポリマー、及びエチレンとアルキル ( メタ ) アクリレートとのコポリマーから選択される少なくとも 1 つの他の成分、

及び／又は

- － 0 . 1 重量% から 1 0 重量% の、核形成剤、充填剤、強化繊維、染料、U V 吸収剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤 ( H A L S )、及びそれらの混合物から選択される添加剤

を含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のコポリマーベースの組成物。

## 【請求項 1 3】

ブロックコポリマーの少なくとも 1 つのカルボン酸鎖末端がポリカルボジイミドのカルボジイミド官能基と反応するように、ブロックコポリマーとポリカルボジイミドとの混合を含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のコポリマーを製造するための方法。

## 【請求項 1 4】

混合が、単軸又は二軸押出機を使用して行われるか、又はブロックコポリマーの合成中にポリカルボジイミドを添加することによって行われることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の方法。

## 【請求項 1 5】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のコポリマー、又は請求項 1 2 に記載の組成物を含む、成形物品。

## 【請求項 1 6】

以下の物品；スポーツ用品、靴コンポーネント、スポーツ靴コンポーネント、靴底、スキーコンポーネント、スポーツ用具、レジャー用品、D I Y 用品、道路メンテナンス用工

10

20

30

40

50

具又は機器、保護具又は物品、自動車部品、車のコンポーネント、オフロード車用の小さな部品、タンク、工業部品、工業用添加剤、電気、電子、情報技術、タブレットコンピュータ、電話又はコンピュータコンポーネント、安全アクセサリ、店看板、照明ストリップ、情報及び広報パネル、プレゼンテーションケース、彫刻、家具、売り場備品、装飾、コンタクトボール、医療機器、歯科補綴物、インプラント、眼科用品、血液透析器用メンブレン、光ファイバー、美術品、彫刻、写真用カメラレンズ、使い捨て写真用カメラレンズ、印刷支持体、撮影テーブルの支持体、窓、サンルーフ、伝動ベルト、帯電防止添加剤、防水通気性製品又はフィルム、活性分子支持体、着色剤、溶接剤、装飾要素、及び／又はポリアミド添加剤、ルールソール、ベビーカーコンポーネント、車輪、ハンドル、シートコンポーネント、小児用カーシートコンポーネント、建築コンポーネント、オーディオ機器、防音及び／又は断熱コンポーネント、衝撃及び／又は振動を吸収するためのコンポーネント、滑らかな乗り心地の車輪、織物、織布又は不織布、ラッピング、蠕動ベルト、コンベヤーベルト、合成皮革及び／又は革、及びこれらの製品の混合物からなる任意の製品のうちの1つの少なくとも一部を構成することを特徴とする、請求項15に記載の成形物品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、硬質ポリアミドPAブロック及びポリエーテルPE又はポリエステルPESなどの可撓性ブロックを含む新規なコポリマーであって、同時に、耐摩耗性及び引裂き抵抗性であり、残留変形を制限することにより耐久性があり、同時に容易にリサイクルできる材料を製造するための新規なコポリマーに関する。

20

【0002】

本発明はまた、そのような組成物を製造するための方法、及び特にスポーツ産業における、特に靴の、特に靴底、最も具体的にはスポーツ靴底を製造するための、その使用に関する。

【背景技術】

【0003】

技術的背景

過去10年間、ポリアミドPAブロックとポリエーテルPEブロックを含むコポリマー（本明細書ではPEBAコポリマーと略す）、特に商標名Pebax（登録商標）でArkema社から販売されているコポリマーは、その機械的特性と特にそれらの優れた弾性復帰特性により、高品質の靴、特にスポーツ靴の分野で次第に主張されてきた。具体的には、PEBAは、「半硬質」タイプ（フットボール、野球など）又は可撓性タイプ（ジョギング）の靴底としてスポーツシューズで有利に使用され得、インソール（衝撃吸収）及び／又はアウターソール（耐摩耗性－硬性）を直接生産することを可能にする。

30

【0004】

残念ながら、先行技術のシステムのPEBAベースの基材の、ミリグラム単位の質量の損失で表される耐摩耗性（ISO 9352：2012に準拠）及びkN/m単位で表される引裂強度（ISO規格34-1：2015に準拠）は、最適とは程遠い。このように、平均25から55ショアDの硬さを有する一部のPEBA基材（例えば、Pebax（登録商標）2533）では、ISO規格34-1：2015に従って測定された41kN/mの引裂強度が最良で得られる。しかしながら、特定の用途については、靴製造業者は少なくとも45kN/m、好ましくは少なくとも50kN/m、又は少なくとも60kN/mの引裂強度を課している。平均25から55ショアDの硬さを有する他のPEBA基材、例えば、Pebax（登録商標）35R53については、摩耗は、ISO規格9352：2012に従って測定された質量の損失が55mgを超えるようなものである。

40

【0005】

したがって、本発明の目的は、改善された耐摩耗性及び引裂強度特性を有するブロック

50

コポリマーを提供することである。

【0006】

本発明の目的はまた、ISO規格527-1A:2012に従って、より低い残留引張歪み、すなわちより低い残留歪みの割合を有するコポリマーを提供して、ポリマー材料のより良好な耐久性を可能にすることである。

【0007】

本発明の目的はまた、耐久性及びリサイクル性の両方を有する材料を提供することであり、これら2つの要件は、熱可塑性エラストマー材料の分野においては一般的に相反する。

【0008】

今回出願人は、改善された耐摩耗性、改善された引裂強度、及び改善された耐久性を有し、同時に優れたリサイクル特性を保存する、新規タイプのブロックコポリマーを開発した。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1はPEBA 3（下曲線）及びCopo 3（上曲線）の180℃での伸長レオロジー測定の結果を表している。

【図2】図2はPEBA 4（下曲線）及びCopo 4（上曲線）の150℃での伸長レオロジー測定の結果を表している。

【図3】図3は、PEBA 1（下曲線）とCopo 1（上曲線）の23℃でのISO規格527-1A:2012に準拠した引張曲線の結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の実施形態の説明

本明細書では、範囲に言及する場合、「・・・から・・・の範囲」又は「・・・から・・・を含む（including）／含む（comprising）」のタイプの表現には、範囲の限界が含まれることが指摘される。逆に、「・・・と・・・の間」のタイプの表現は、範囲の限界を除外する。

特に言及しない限り、表示されるパーセンテージは質量パーセンテージである。特に記載のない限り、参考とするパラメータは、大気圧下で、室温（20-25℃、通常23℃）で測定される。

【0011】

本発明は、以下の記載において、詳細かつ非限定的な方法で記載される。

【0012】

したがって、本発明の1つの主題は、硬質ポリアミドPAブロック及び可撓性ブロックを含むコポリマーであって、ポリカルボジイミドでブロックされた少なくとも1つのカルボン酸鎖末端を含むことを特徴とするコポリマーである。

【0013】

本発明に従ってこのように定義された硬質ポリアミドPAブロック及び可撓性ブロックを含むコポリマーは、熱可塑性エラストマーポリマーの中に入る。用語「熱可塑性エラストマーポリマー」は、「TPE」と略称され、少なくとも2つの転移、すなわち温度T1での第1の転移（一般的にこれはガラス転移温度である）及びT1より上の温度T2での第2の転移（一般的にこれは融点である）を有する多相性材料を構成するポリマーを表す。T1未満の温度では、材料は硬質であり、T1とT2の間で弾性挙動を示し、T2を超えると熔融する。このようなポリマーは、ゴムタイプの材料の弾性挙動と熱可塑性の変形性とを組み合わせたものである。

【0014】

PEBAなど、本発明の目的のためのポリアミドベースの熱可塑性エラストマー（TPE-A）は、以下の一般式に従って、硬質又はハードブロック（HB）及び可撓性又はソフトブロック（SB）の交互配列を含むブロックコポリマーである：

- [HB-SB] n -

10

20

30

40

50

式中：

H B又はハードブロック又は硬質ブロック：ポリアミド（ホモポリアミド又はコポリアミド）を含むブロック、又はポリアミド（ホモポリアミド又はコポリアミド）を含むブロックの混合物を表し、以下に独立してP A又はH Bブロックと略す；

S B又はソフトブロック又は可撓性ブロック：交互、統計又はブロックコポリマーの形態の、ポリエーテル（P Eブロック）、ポリエステル（P E Sブロック）、ポリジメチルシロキサン（P D M Sブロック）、ポリオレフィン（P Oブロック）、ポリカーボネート（P Cブロック）及び／又は低ガラス転移温度を有する他の任意のポリマーに基づくブロック、又はそれらの混合物を表す。好ましくは、S Bは、アルキレンオキシド単位を含むポリエーテルに完全に又は部分的に基づくブロックである。

nは、前記コポリマーの単位－H B－S B－内の反復単位の数を表す。nは、1から60、好ましくは5から30、又はさらに好ましくは6から20に及ぶ範囲内である。

【0015】

本発明の目的のために、S Bの組成物に含まれるポリマーについての表現「低ガラス転移温度」は、15℃未満、好ましくは0℃未満、好ましくは－15℃未満、より好ましくは－30℃未満のガラス転移温度T<sub>g</sub>を意味する。一例を挙げると、前記ソフトブロックは、1500 g/molに等しい数平均分子量及び－35℃程度のT<sub>g</sub>を有するPEGに基づくことができる。前記ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、特に前記ソフトブロックがPTMGに基づく場合には、－50℃未満であってもよい。

【0016】

「PEBA」と略される、ポリエーテルブロック及びポリアミドブロックを含むコポリマーとしても知られるコポリエーテルブロックアミドは、特に以下のような、反応性末端を有するポリアミドブロックと、反応性末端を有するポリエーテルブロックとの重縮合から生じる：

1) ジアミン鎖末端を有するポリアミドブロックと、ジカルボキシル鎖末端を有するポリオキシアルキレンブロック；

2) ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックと、ポリエーテルジオールとして知られる、α、ω-ジヒドロキシル化脂肪族ポリオキシアルキレンブロックのシアノエチル化及び水素化によって得られる、ジアミン鎖末端を有するポリオキシアルキレンブロック；

3) ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックとポリエーテルジオール（特にこの場合に得られる生成物はポリエーテルエステルアミドである）。

【0017】

ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックは、例えば鎖制限ジカルボン酸の存在下でのポリアミド前駆体の縮合から生じる。ジアミン鎖末端を有するポリアミドブロックは、例えば鎖制限ジアミンの存在下でのポリアミド前駆体の縮合から生じる。

【0018】

ポリアミドブロックの数モル質量M<sub>n</sub>は、400 g/molと20000 g/molの間であり、好ましくは500 g/molと10000 g/molの間である。

【0019】

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むポリマーはまた、ランダムに分布した単位を含み得る。

【0020】

3つの型のポリアミドブロックが有利に使用され得る。

【0021】

第一の型によると、ポリアミドブロックは、ジカルボン酸、特に4から20個の炭素原子を含むもの、好ましくは6から18個の炭素原子を含むものと、脂肪族又は芳香族ジアミン、特に2から20個の炭素原子を含むもの、好ましくは6から14個の炭素原子を含むものとの縮合から得られる。

【0022】

ジカルボン酸の例としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ブタン二酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、テレフタル酸及びイソフタル酸が挙げられるが、二量体化脂肪酸も挙げられる。

#### 【0023】

ジアミンの例として、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 10-デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン(BACM)、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン(BMACM)及び2-2-ビス-(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン(BMACP)の異性体、及びパラ-アミノジシクロヘキシルメタン(PACM)、及びイソホロンジアミン(IPDA)、2, 6-ビス(アミノメチル)ノルボルナン(BAMN)、及びピペラジン(Pip)を挙げることができる。

10

#### 【0024】

ポリアミド硬質ブロックに関しては、規格NF EN ISO 1874-1:2011がポリアミドの命名法を定義している。本明細書では、用語「モノマー」は「繰り返し単位」を意味すると解釈されるべきである。ポリアミドの繰り返し単位が二酸とジアミンとの組み合わせからなる場合は特別である。それは、ジアミンと二酸の組み合わせ、すなわちモノマーに相当する、ジアミン二酸(等モル量の「XY」対とも呼ばれる)であると考えられる。これは、個々に、二酸又はジアミンが単なる構造単位であり、それ自体では重合するのに十分ではないという事実によって説明される。

20

#### 【0025】

その例は、ブロックPA412、PA414、PA418、PA610、PA612、PA614、PA618、PA912、PA1010、PA1012、PA1014及びPA1018である。

#### 【0026】

第二の型によると、ポリアミドブロックは、ジアミン又は4から12個の炭素原子を含むジカルボン酸の存在下で、6から12個の炭素原子を含む1つ若しくは複数のラクタム及び／又は1つ若しくは複数の $\alpha$ ,  $\omega$ -アミノカルボン酸の縮合から生じる。ラクタムの例として、カプロラクタム、オエナントラクタム(oenantholactam)及びラウリルラクタムを挙げることができる。 $\alpha$ ,  $\omega$ -アミノカルボン酸の例としては、アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノデカン酸を挙げることができる。

30

#### 【0027】

有利には、第二の型のポリアミドブロックは、ポリアミド-11、ポリアミド-12又はポリアミド-6から作られる。

#### 【0028】

第三の型によると、ポリアミドブロックは、少なくとも1つの $\alpha$ ,  $\omega$ -アミノカルボン酸(又はラクタム)と、少なくとも1つのジアミンと、少なくとも1つのジカルボン酸との縮合から生じる。

#### 【0029】

この場合、ポリアミドPAブロックは、  
 - X個の炭素原子を含む直鎖脂肪族又は芳香族ジアミン(複数可)と、  
 - Y個の炭素原子を含むジカルボン酸(複数可)と、  
 - Z個の炭素原子を含む $\alpha$ ,  $\omega$ -アミノカルボン酸及びラクタム、並びにX1個の炭素原子を含む少なくとも1つのジアミンとY1個の炭素原子を含む少なくとも1つのジカルボン酸(ここで、(X1, Y1)は(X, Y)とは異なる)との等モル混合物から選択されるコモノマー{Z}(複数可)  
 との重縮合であって；

40

- 前記コモノマー{Z}(複数可)が、ポリアミド-前駆体モノマーの総量に対して50%まで、好ましくは20%まで、より有利には10%までの範囲の重量割合で導入さ

50

れ；

－ 上記重縮合が、ジカルボン酸から選択される鎖制限剤の存在下における重縮合により調製される。

【0030】

有利には、Y個の炭素原子を含むジカルボン酸は、鎖制限剤として使用され、ジアミン（複数可）の化学量論に対して過剰に導入される。

【0031】

この第三の型の一変形例によれば、ポリアミドブロックは、必要に応じて鎖制限剤の存在下で、6から12個の炭素原子を含む少なくとも2つの $\alpha$ ， $\omega$ -アミノカルボン酸又は少なくとも2つのラクタムの縮合、又は同一数の炭素原子を有しない1つのラクタムと1つのアミノカルボン酸の縮合から生じる。脂肪族 $\alpha$ ， $\omega$ -アミノカルボン酸の例としては、アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノデカン酸を挙げることができる。ラクタムの例として、カプロラクタム、オエナントラクタム（*oenantholactam*）及びラウリルラクタムを挙げることができる。脂肪族ジアミンの例として、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン及びトリメチルヘキサメチレンジアミンを挙げることができる。挙げることができる脂環式二酸の例は、1，4-シクロヘキシルジカルボン酸である。脂肪族二酸の例としては、ブタン二酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、二量体化脂肪酸（これらの二量体化脂肪酸は、好ましくは少なくとも98%のダイマー含有量を有し；それらは好ましくは水素付加されており；それらはUniqema社から商標名Pripol（登録商標）で、又はHenkel社から商標名Empol（登録商標）で市販されている）、及び $\alpha$ ， $\omega$ -二酸ポリオキシアルキレンを挙げることができる。芳香族二酸の例としては、テレフタル酸（T）及びイソフタル酸（I）を挙げることができる。脂環式ジアミンの例として、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン（BACM）、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン（BMACM）、2-2-ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン（BMACP）及びパラ-アミノジシクロヘキシルメタン（PACM）の異性体を挙げることができる。一般的に使用される他のジアミンは、イソホロンジアミン（IPDA）、2，6-ビス（アミノメチル）ノルボルナン（BAMN）及びピペラジンである。

【0032】

本発明によるPEBAのPAブロックが、「コモノマー」と呼ばれる少なくとも2つの異なるモノマー、すなわち少なくとも1つのモノマー及び少なくとも1つのコモノマー（第1のモノマー以外のモノマー）を含む場合、それらはCOPAと略称されるコポリアミドのようなコポリマーを含む。

【0033】

第3の型のポリアミドブロックの例として、以下のものを挙げることができる：

－ 66/6（66はアジピン酸と縮合したヘキサメチレンジアミン単位を表し、6はカプロラクタムの縮合から生じる単位を表す。）

－ 66/610/11/12（66はアジピン酸と縮合したヘキサメチレンジアミンを表す。610はセバシン酸と縮合したヘキサメチレンジアミンを表す。11はアミノウンデカノン酸の縮合から生じる単位を表す。12はラウリルラクタムの縮合から生じる単位を表す。）

【0034】

可撓性ブロックの質量Mnは100と6000 g/molの間、好ましくは200から3000 g/molの間である。

【0035】

好ましくは、ポリマーは、1質量%から80質量%の可撓性ブロック及び20質量%から99質量%のポリアミドブロック、好ましくは4質量%から80質量%の可撓性ブロック及び20質量%から96質量%のポリアミドブロックを含む。

【0036】

好ましい実施態様によれば、本発明による硬質PAブロック及び可撓性ブロックを含むコポリマー中の硬質ポリアミドブロックは、以下のポリアミド単位：11、12、6、610、612、1010、1012、及びそれらの混合物又はコポリアミドの少なくとも1つを含む。

#### 【0037】

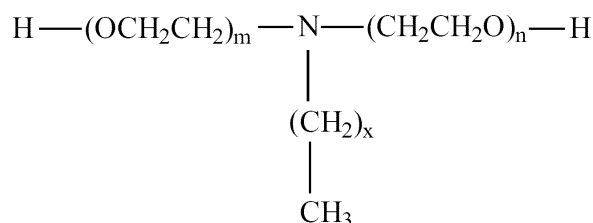
ポリエーテルブロックPEは、アルキレンオキシド単位から形成される。これらの単位は、例えば、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位又はテトラヒドロフラン（ポリテトラメチレングリコール配列となる）であり得る。ゆえに、PEG（ポリエチレングリコール）ブロック、すなわちエチレンオキシド単位から形成されるブロック、PPG（プロピレングリコール）ブロック、すなわちプロピレンオキシド単位から形成されるブ  
 ロック、PO3G（ポリトリメチレングリコール）ブロック、すなわちポリトリメチレングリコールエーテル単位から形成されるブロック（ポリトリメチレンエーテルブロックを有するこのようなコポリマーは、米国特許第6590065号に記載されている）、及びPTMGブロック、すなわちポリテトラヒドロフランとしても知られるテトラメチレングリコール単位から形成されるブロックが使用される。PEBAコポリマーは、それらの鎖中にいくつかの型のポリエーテルを含み得、コポリエーテルは、ブロック形態又は統計的形態である可能性がある。

#### 【0038】

ビスフェノール、例えばビスフェノールAのオキシエチル化によって得られるブロックを使用することもできる。後者の製品は特許EP 613919に記載されている。

#### 【0039】

ポリエーテルブロックはまた、エトキシル化第一級アミンから形成され得る。エトキシル化第一級アミンの例として、以下の式の生成物を挙げるができる：



（式中、m及びnは1と20の間であり、xは8と18の間である。）これらの製品は、CECA社から商標名Noramox（登録商標）で、Clariant社から商標名Genamin（登録商標）で市販されている。

#### 【0040】

可撓性ポリエーテルブロックは、NH<sub>2</sub>鎖末端を有するポリオキシアルキレンブロックを含むことができ、このようなブロックは、ポリエーテルジオールと呼ばれるα、ωジヒドロキシル化脂肪族ポリオキシアルキレンブロックのシアノアセチル化によって得ることができる。より詳細には、Jeffamine製品（例えば、Jeffamine（登録商標）D400、D2000、ED 2003、XTJ 542、これらは、特許JP 2004346274、JP 2004352794及びEP 1482011にも記載されている、Huntsman社からの商業製品である）を使用することができる。

#### 【0041】

ポリエーテルジオールブロックは、修飾されていない形で使用され、カルボキシル末端基を有するポリアミドブロックと共重縮合されるか、又はそれらがアミノ化されてポリエーテルジアミンに変換され、カルボキシル末端基を有するポリアミドブロックと縮合される。PAブロックとPEブロックとの間にエステル結合を含むPEBAコポリマーの2段階調製のための一般的な方法は公知であり、例えばフランス特許FR 2846332に記載されている。PAブロックとPEブロックとの間にアミド結合を含む本発明のPEBAコポリマーの一般的な調製方法は公知であり、例えば欧州特許（EP）第1482011

号に記載されている。ポリエーテルブロックは、ポリアミド前駆体及び鎖制限二酸と混合して、ランダムに分布した単位を有するポリアミドブロック及びポリエーテルブロックを含むポリマーを作製することもできる（１工程法）。

【００４２】

本発明の本明細書における「PEBA」という名称は、言うまでもなく、Arkema社が販売するPebax（登録商標）製品、Evonik社が販売するVestamid（登録商標）製品、及びEMS社が販売するGrilamid（登録商標）製品だけでなく、DSM社が販売するKellaflex（登録商標）製品、又は他の供給業者からの他の任意のPEBAにも関する。

【００４３】

有利には、PEBAコポリマーは、PAブロックを、PA 6として、PA 11として、PA 12として、PA 612として、PA 66／6として、PA 1010として、及び／又はPA 614として、好ましくはPA 11及び／又はPA 12ブロックとして含み；並びにPEブロックを、PTMGとして、PPGとして、及び／又はPO3Gとして含む。主にPEGからなるPEブロックに基づくPEBAは、親水性PEBAの範囲内に分類される。主にPTMGからなるPEブロックに基づくPEBAは、疎水性PEBAの範囲内に分類される。

【００４４】

有利には、本発明の組成物に使用される前記PEBAは、生物を原料とした原料から少なくとも部分的に得られる。

【００４５】

用語「再生可能起源からの原料」又は「生物を原料とした原料」は、生物を原料とした炭素又は再生可能起源の炭素を含む材料を意味する。具体的には、化石原料由来の材料とは異なり、再生可能な出発原料からなる材料は $^{14}\text{C}$ を含む。「再生可能起源の炭素の含有量」又は「生物を原料とした炭素の含有量」は、ASTM規格D 6866（ASTM D 6866-06）及びASTM規格 D 7026（ASTM D 7026-04）の適用により決定される。一例を挙げると、ポリアミド11に基づくPEBAは、少なくとも部分的には生物を原料とした原料に由来し、少なくとも1%の生物を原料とした炭素の含有量を有し、これは少なくとも $1.2 \times 10^{-14}$ の $^{12}\text{C} / ^{14}\text{C}$ 同位体比に相当する。好ましくは、本発明によるPEBAは、炭素の総質量に対して少なくとも50質量%の生物を原料とした炭素を含み、これは少なくとも $0.6 \times 10^{-12}$ の $^{12}\text{C} / ^{14}\text{C}$ 同位体比に相当する。再生可能起源からの出発材料から生じる、PA11ブロック並びにPO3G、PTMG及び／又はPPGを含むPEブロックを含むPEBAの場合、この含有量は有利に高く、特に最大100%であり、これは $1.2 \times 10^{-12}$ の $^{12}\text{C} / ^{14}\text{C}$ 同位体比に相当する。

【００４６】

ポリエステルブロックPESは、通常、ジカルボン酸とジオールとの間の重縮合により製造される。適切なカルボン酸は、テレフタル酸及びイソフタル酸を除いて、ポリアミドブロックを形成するために使用される上記のものを含む。適切なジオールは、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコールのような直鎖脂肪族ジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタングリコール、1,2-プロピレングリコールのような分枝ジオール、並びに1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン及び1,4-シクロヘキサジメタノールのような環状ジオールを含む。

【００４７】

用語「ポリエステル」はまた、脂肪酸ダイマーに基づくポリ（カプロラクトン）及びPES、特にCroda又はUniqema社のPriplast（登録商標）の製品を意味する。

【００４８】

上記の少なくとも2つの型のPESの配列を含む、交互、統計又はブロック「コポリエ

10

20

30

40

50

ステル」型の P E S ブロックを想定することも可能である。

【0049】

本発明の目的のために、ポリシロキサンプロック（以下 P S i と略す）という用語は、官能化シランの重合によって得られ、ケイ素原子が酸素原子を介して連結される主単位の繰り返し（シロキサン結合  $-S i-O-S i-$ ）から本質的になり、任意に置換された炭化水素ベースのラジカルが炭素原子を介して前記ケイ素原子に直接連結される、直鎖状又は環状、分枝状又は架橋構造の有機ケイ素ポリマー又はオリゴマーを意味する。最も一般的な炭化水素ベースのラジカルは、特に C 1 - C 1 0 のアルキルラジカル、特にメチル、フルオロアルキルラジカル、アリールラジカル、及び特にフェニル、及びアルケニルラジカル、及び特にビニルであり；直接又は炭化水素ベースのラジカルを介して、シロキサン鎖に結合できる他の型のラジカルは、特に水素、ハロゲン、特に塩素、臭素又はフッ素、チオール、アルコキシラジカル、ポリオキシアルキレン（又はポリエーテル）ラジカル、特にポリオキシエチレン及び／又はポリオキシプロピレン、ヒドロキシル又はヒドロキシアルキルラジカル、置換又は非置換アミン基、アミド基、アシルオキシ又はアシルオキシアルキルラジカル、ヒドロキシアルキルアミノ又はアミノアルキルラジカル、四級アンモニウム基、両性又はベタイン基、アニオン性基、例えば、カルボン酸塩、チオグリコール酸塩、スルホコハク酸塩、チオ硫酸塩、リン酸塩及び硫酸塩など、及びそれらの混合物である。このリストは明らかに限定的なものではない（「有機修飾された」シリコーン）。

10

【0050】

好ましくは、前記ポリシロキサンプロックは、ポリジメチルシロキサン（P D M S ブロックとして以下に略す）、ポリメチルフェニルシロキサン及び／又はポリビニルシロキサンを含む。

20

【0051】

本発明の目的のために、ポリオレフィンプロック（以下 P O ブロックと略す）という用語は、モノマーとして  $\alpha$ -オレフィンを含む任意のポリマー、すなわち、オレフィンのホモポリマー又は少なくとも 1 つの  $\alpha$ -オレフィンと少なくとも 1 つの他の共重合可能なモノマーのコポリマーを意味し、 $\alpha$ -オレフィンは有利には 2 から 3 0 個の炭素原子を含む。

【0052】

$\alpha$ -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセン及び1-トリアコンテンが挙げられる。これらの  $\alpha$ -オレフィンは、単独で、又は 2 種類又はそれ以上の混合物として、使用され得る。

30

【0053】

言及され得る例としては、以下が挙げられる：

- － エチレンホモポリマー及びコポリマー、特に低密度ポリエチレン（L D P E）、高密度ポリエチレン（H D P E）、直鎖状低密度ポリエチレン（L L D P E）、超低密度ポリエチレン（V L D P E）、及びメタロセン触媒により得られるポリエチレン、

- － プロピレンホモポリマー及びコポリマー、

40

- － 本質的にアモルファス又はアタクチックなポリ- $\alpha$ -オレフィン（A P A O）、

- － エチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマー、例えば、エチレン/プロピレン、E P R（エチレン-プロピレン-ゴム）エラストマー及びE P D M（エチレン-プロピレン-ジエン）エラストマーなど、並びにポリエチレンとE P R又はE P D Mとの混合物、

- － スチレン/エチレン-ブテン/スチレン（S E B S）、スチレン/ブタジエン/スチレン（S B S）、スチレン/イソブレン/スチレン（S I S）及びスチレン/エチレン-プロピレン/スチレン（S E P S）ブロックコポリマー；

- － エチレンと、不飽和カルボン酸の塩又はエステル、例えばアルキル（メタ）アクリレート、おそらく最大 2 4 個の炭素原子を含むアルキル、飽和カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニル又はプロピオン酸、及びジエン、例えば 1, 4-ヘキサジエン又は

50

ポリブタジエンから選択される少なくとも1つの生成物とのコポリマー。

【0054】

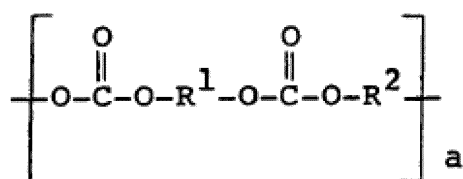
本発明の有利な実施態様によれば、前記少なくとも1つのポリオレフィンブロックは、ポリイソブチレン及び／又はポリブタジエンを含む。

【0055】

特に有利な実施態様によれば、本発明によるブロックコポリマーは、少なくとも1つの可撓性ポリオレフィンブロック（POブロック）と、ポリエーテルアミドブロック、ポリエーテルエステルアミドブロック及び／又はポリエーテルアミドイミドブロックなどの、ポリアミド及びポリエーテルの両方を含む少なくとも1つのハード親水性ブロック（以下、hHBと略す）とを含む。前記POブロックは、好ましくは、酸、アルコール又はアミン末端基を含むポリオレフィンを含む。好ましくは、POブロックは、高分子量ポリオレフィンを熱分解して、より低質量で官能化されたポリオレフィンを形成することにより得られる（参考方法：特開平03-62804）。hHBブロックに関しては、それはまた、以下から選択される少なくとも1つのポリマーを含んでもよい：第四級アミン型のカチオン性ポリマー及び／又はリン誘導体；及び／又はスルホン酸基を含み、ポリオールと反応することができる、修飾された二酸型のアニオン性ポリマー。次いで、有機塩の添加が、hHBブロックの調製において、又はPOブロックとhHBブロックとの間の反応中において想定され得る。米国特許第6552131号は、POブロック及びhHBブロックを含むコポリマーの合成及びさまざまな可能な構造を記載しており、後者が本発明による方法において想定されることは言うまでもなく可能である。

【0056】

本発明の目的のために、用語ポリカーボネートブロック（以下、PCブロックと略す）は、より詳細には、任意の脂肪族ポリカーボネートを意味する。脂肪族ポリカーボネートは、例えばDE2546534及びJP1009225に記載されている。このようなポリカーボネートホモポリマー又はコポリマーは、米国特許第471203号にも記載されている。特許出願国際公開第92/22600号及び国際公開第95/12629号は、ポリカーボネートブロックを含むコポリマー及びその合成方法を記載している。前記文書に記載されたブロック（及びそれらの合成）は、本発明によるPCブロックコポリマーの合成のために完全に想定され得る。好ましくは、本発明によるコポリマーのポリカーボネートブロックは、以下の式を有する：



式中、aは2から300の整数であり；R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一であっても異なってもよく、2から18個の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖の、脂肪族又は脂環式鎖を表し、又はポリオキシアルキレン基を表し、又はポリエステル基を表す。

【0057】

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がヘキシレン、デシレン、ドデシレン、1,4-シクロヘキシレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、2,5-ジメチル-2,5-ヘキシレン又はポリオキシエチレン基から選択されるポリカーボネートが好ましい。

【0058】

上記のブロックコポリマーが一般に、少なくとも1つの硬質ポリアミドブロック及び少なくとも1つの可撓性ブロックを含む場合、これらのブロックの少なくとも1つがポリアミドブロックであることを条件として、本発明が実際に、本明細書に記載されたものから選択される2、3、4（又はそれ以上）の異なるブロックを含むすべてのコポリマーを網羅することは明らかである。

## 【0059】

有利には、本発明によるコポリマーは、上記のいくつかのブロックの縮合から生じる、3つの異なる型のブロック（本発明の本明細書において「トリブロック」と呼ばれる）を含むブロックセグメント化コポリマーを含む。前記トリブロックは、好ましくは、コポリエーテルエステルアミド及びコポリエーテルアミドウレタンから選択され、ここでトリブロックの総質量に対して、

- － 硬質ポリアミドブロックの質量パーセンテージが10%を超える；
- － 可撓性ブロックの質量パーセンテージが20%を超える。

## 【0060】

好ましい実施態様によれば、本発明による硬質PAブロック及び可撓性ブロックを含むコポリマー中の可撓性ブロックは、好ましくはPTMG、PPG、PO3G及び／又はPEGから選択されるポリエーテルPEブロックを含む（好ましくはポリエーテルPEブロックである）。

10

## 【0061】

別の有利な実施態様によれば、本発明による硬質PAブロック及び可撓性ブロックを含むコポリマー中の可撓性ブロックは、ポリエステルジオール、ポリ（カプロラクトン）及び脂肪酸ダイマーに基づくポリエステルから選択されるポリエステルPESブロックを含む（好ましくは、ポリエステルPESブロックである）。

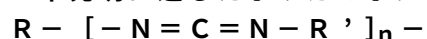
## 【0062】

有利には、本発明によるコポリマーにおいて、可撓性ブロックに対するPAブロックの重量比は、0.3から10、好ましくは0.3から6、好ましくは0.3から3、好ましくは0.3から2の範囲内である。

20

## 【0063】

本発明に適したポリカルボジイミドは、以下の一般式で表される：



式中、Rは一価であり、R'は二価であり、nは2から50、好ましくは2から45、好ましくは2から20、好ましくは5から20である。

## 【0064】

Rは、例えば、C1-C20アルキル又はC3-C10シクロアルキル又はC1-C20アルケニル基であってよく、環状であっても分岐していてもよく、又はC8-C16芳香族核を含んでいてもよく、官能基で置換されていてもよい。

30

## 【0065】

R'は、前述のすべてに対応する二価の基、例えば、C1-C20アルキレン、C3-C10シクロアルキレン等であってもよい。官能基の例は、これに限定されるものではないが、シアナト及びイソシアナト、ハロ、アミド、カルボキサミド、アミノ、イミド、イミノ、シリルなどを含む。これらのリストは、単に例示を目的としたものであり、本発明の範囲を限定することを目的としたものではない。

## 【0066】

本発明により使用され得るポリカルボジイミドの例としては、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド、N, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-ビス（2, 6-ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、テトラメチルキシリレンカルボジイミド（芳香族カルボジイミド）、N, N'-ジメチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ビス（2, 6-ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド、2, 2', 6, 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド（芳香族カルボジイミド）の繰り返し単位、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジイソシアナトベンゼンの芳香族ホモポリマー、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジイソシアナトベンゼンの芳香族ヘテロポリマー及び2, 6-ジイソプロピルフェニルイソシアネート、又はそれらの組み合わせが挙げられる。

40

## 【0067】

R'の具体例は、これらに限定されないが、2, 6-ジイソプロピルベンゼン、ナフタレ

50

ン、3,5-ジエチルトルエン、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチレンフェニル)、4,4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルフェニル)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)、4,4'-メチレンビス(2-エチル-5-メチルシクロヘキシル)、2,4,6-トリイソプロピルフェニル、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン及びメチルシクロヘキサンに由来する二価のラジカル、及び類似体を含む。

#### 【0068】

特許米国特許第5130360号、米国特許第5859166号、米国特許第368493号、米国特許第7456137号、米国特許出願公開第2007/0278452号、米国特許出願公開第2009/0176938号、特に米国特許第5360888号は、ポリカルボジイミドのより多くの例を記載している。

10

#### 【0069】

適切なポリカルボジイミドは、例えば、Rhein ChemieからのStabaxol Pシリーズ、RaschigからのStabilizerシリーズ、及び、例えば、Ziko又はTeijinからの他のもののような市販の供給源から得ることができる。

#### 【0070】

有利には、ポリカルボジイミドは、Stabilizer製品、特にポリ(1,3,5-トリイソプロピルフェニレン-2,4-カルボジイミド)に対応するStabilizer(登録商標)9000、Stabaxol(登録商標)製品、特にStabaxol(登録商標)P製品、特にStabaxol(登録商標)P100若しくはStabaxol(登録商標)P400、又はそれらの混合物から選択される。

20

#### 【0071】

好ましくは、ポリカルボジイミドは、10000g/molを超える重量平均分子量を有する。

#### 【0072】

有利には、ポリカルボジイミドの重量平均分子量は10000から40000g/mol、好ましくは15000から30000g/molの範囲内である。

#### 【0073】

好ましくは、本発明で使用されるポリカルボジイミドの重量平均分子量は、テトラヒドロフラン(THF)中のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定される。

30

#### 【0074】

ポリカルボジイミドの重量含有量は、有利には、本発明によるコポリマーの総重量に対して、0.5から10重量%、好ましくは0.5から7重量%、好ましくは0.5から3重量%、好ましくは0.5から2.5重量%、好ましくは0.5から2重量%を占める。

#### 【0075】

本発明の有利な実施態様によれば、本発明によるコポリマーの前記カルボン酸は、ポリカルボジイミドのカルボジイミドとの反応によって尿素結合を形成する。

#### 【0076】

本発明によるブロックされた酸鎖末端を有するブロックコポリマーの利点の1つは、それが非架橋線状形態のままであり、コポリマーの分散度 $M_w/M_n$ が3未満であることである。これは、先行技術において、カルボジイミドが、特にそれらを架橋することによって、ポリアミドの粘度を高めるために(例えば、特許FR3027907を参照)、及び米国特許第5360888号に記載されているように、加水分解に対するそれらの耐性を改善するために、むしろ使用される限り、驚くべきことである。

40

#### 【0077】

本発明の主題はまた、硬質ポリアミドPAブロック及び可撓性ブロックを含むコポリマーを製造するための方法における使用であって、前記コポリマーは、コポリマーの押出性、コポリマーの延伸性、前記コポリマーの耐摩耗性、引裂強度及び耐久性を、その分散度を増加させることなく、改善するための、ポリカルボジイミドの少なくとも1つのカルボン酸鎖末端を含む。

50

## 【0078】

好ましくは、本発明による使用のために、ポリカルボジイミドは、 $10000\text{ g/mol}$ を超える、好ましくは $10000$ から $40000\text{ g/mol}$ の範囲内、好ましくは $15000$ から $30000\text{ g/mol}$ の重量平均分子量を有する。

## 【0079】

有利には、コポリマーの少なくとも1つのカルボン酸鎖末端は、ポリカルボジイミドとの反応によって形成される尿素官能基でブロックされる。

## 【0080】

本発明の主題はまた、以下を含むことを特徴とする、本発明によるコポリマーベースの組成物である：

組成物の総重量に対して、

- － 51重量%から99.9重量%の前記コポリマー、
- － 0.1重量%から49重量%の、ポリアミド、官能性ポリオレフィン、コポリエーテルエステル、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、エチレンと酢酸ビニルとのコポリマー、エチレンとアクリレートとのコポリマー、及びエチレンとアルキル（メタ）アクリレートとのコポリマーから選択される少なくとも1つの他の成分、及び／又は

- － 0.1重量%から10重量%の、核形成剤、充填剤、特にタルクなどの無機充填剤、強化繊維、特にガラス繊維又は炭素繊維、染料、UV吸収剤、酸化防止剤、特にフェノール系又はリン系又は硫黄系の酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤（HALS）、及びそれらの混合物から選択される添加剤。

## 【0081】

本発明の主題はまた、本発明によるコポリマーを製造するための方法であって、ブロックコポリマーの少なくとも1つのカルボン酸鎖末端がポリカルボジイミドのカルボジイミド官能基と反応し、尿素官能基を有利に形成するように、本発明に従って定義されたブロックコポリマーと上記に定義されたポリカルボジイミドとの混合を含む方法である。

## 【0082】

本発明の方法の有利な実施態様によれば、混合は、溶融物中でコポリマーとポリカルボジイミドを緊密に混合することを達成し、コポリマーの酸官能基とポリカルボジイミドのカルボジイミド官能基との間の反応を可能にするために、単軸又は二軸押出機を使用して行われる。成分の混合はまた、ブロックコポリマーの合成中にポリカルボジイミドを添加することによって行われ得る。本発明によるコポリマーはまた、前述のように調製されたブロックコポリマー及びポリカルボジイミドを含むマスターバッチを使用し、続いて、完成した物体の実装の工程中にブロックコポリマーでマスターバッチを希釈することによって製造されてもよい。

## 【0083】

本発明の主題はまた、本発明によるコポリマー又は組成物を含む、繊維、布地、フィルム、シート、ロッド、チューブ、射出成形及び／又は押出成形コンポーネントなどの成形物品である。

## 【0084】

好ましくは、前記物品は、以下の物品のうちの1つの少なくとも一部を構成する；スポーツ用品、靴コンポーネント、スポーツ靴コンポーネント、靴底、特にスタッド、スキーコンポーネント、特にスキーブーツ又はスキーブーツシェル、スポーツ用具、例えば、アイススケート、スキーアタッチメント、ラケット、スポーツバット、ボード、蹄鉄、保護レギンス、足ひれ、ゴルフボールなど、レジャー用品、DIY用品、道路メンテナンス用工具又は機器、保護具又は物品、例えば、ヘルメットバイザー、ゴーグル、ゴーグルアームなど、自動車部品、車のコンポーネント、例えば、ダッシュボード、エアバッグ、ヘッドランププロテクター、バックミラーなど、オフロード車用の小さな部品、タンク、特にスクーター、モペット、バイク用のもの、工業部品、工業用添加剤、電気、電子、情報技術、タブレットコンピュータ、電話又はコンピュータコンポーネント、安全アクセサリ

、店看板、照明ストリップ、情報及び広報パネル、プレゼンテーションケース、彫刻、家具、売り場備品、装飾、コンタクトボール、医療機器、歯科補綴物、インプラント、眼科用品、血液透析器用メンブレン、光ファイバー、美術品、彫刻、写真用カメラレンズ、使い捨て写真用カメラレンズ、印刷支持体、特にUVインクを用いた直接印刷の支持体、撮影テーブルの支持体、窓、サンルーフ、伝動ベルト、帯電防止添加剤、防水通気性製品又はフィルム、活性分子支持体、着色剤、溶接剤、装飾要素、及び／又はポリアミド添加剤、レールソール、ベビーカーコンポーネント、車輪、ハンドル、シートコンポーネント、小児用カーシートコンポーネント、建築コンポーネント、オーディオ機器、防音及び／又は断熱コンポーネント、輸送手段によって生成されるものなどの衝撃及び／又は振動を吸収するためのコンポーネント、タイヤなどの滑らかな乗り心地の車輪、織物、織布又は不織布、ラッピング、蠕動ベルト、コンベヤーベルト、合成皮革及び／又は革、及びこれらの製品の混合物からなる任意の製品。

10

【実施例】

【0085】

以下の実施例は、本発明を限定することなく例示する。実施例で使用される規格は、本明細書又は特許請求の範囲において本発明を特徴付けるためにより一般的に用いられるものにも対応する。

使用される材料：

【0086】

以下の実施例では、

20

PEBA 1：PA 12-PTMG (Mn：600-2000)

PEBA 1はPA 12ブロックとPTMGブロックを含むコポリマーであり、それぞれの数平均分子量 (Mn) は600-2000である。

Copo 1：98.5% PEBA 1 + 1.5% PCDI

PEBA 2：PA 12-PTMG (Mn：850-2000)

PEBA 2は、本発明によるコポリマーであり、PA 12ブロック及びPTMGブロックを含み、それぞれの数平均分子量 (Mn) は850-2000である。

Copo 2：98% PEBA 2 + 2% PCDI

PEBA 3：PA 12-PTMG (Mn：2000-1000)

PEBA 3は、本発明によるコポリマーであり、PA 12ブロック及びPTMGブロックを含み、それぞれの数平均分子量 (Mn) は2000-1000である。

30

Copo 3：98.5% PEBA 3 + 1.5% PCDI

PEBA 4：PA 11-PTMG (600-1000)

PEBA 4はPA 11ブロックとPTMGブロックを含むコポリマーであり、それぞれの数平均分子量 (Mn) は600-1000である。

Copo 4：98% PEBA 4 + 2% PCDI

PCDI：実施例で使用されるポリカルボジイミド：ポリ (1, 3, 5-トリイソプロピルフェニレン-2, 4-カルボジイミド)

【0087】

実施例1：PEBA及びCopo材料の押出性の測定

40

以下の表1は、ISO規格6721-10：2015に準拠した角周波数 (rad/s) の関数として、220℃での溶融粘度測定  $\eta^*$  (Pa·s単位) の結果を示す。

50

表1

| 角周波数   | eta* —<br>PEBA 1 | eta* —<br>Copo 1 | eta* —<br>PEBA 3 | eta* —<br>Copo 3 | eta* —<br>PEBA 4 | eta* —<br>Copo 4 |
|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| [1/s]  | [Pa·s]           | [Pa·s]           | [Pa·s]           | [Pa·s]           | [Pa·s]           | [Pa·s]           |
| 628    | 206              | 363              | 312              | 404              | 182              | 361              |
| 292    | 258              | 508              | 415              | 575              | 237              | 518              |
| 135    | 302              | 659              | 516              | 767              | 288              | 705              |
| 62.8   | 334              | 802              | 606              | 967              | 337              | 943              |
| 29.2   | 353              | 923              | 676              | 1160             | 382              | 1190             |
| 13.5   | 363              | 1010             | 726              | 1340             | 418              | 1490             |
| 6.28   | 368              | 1080             | 761              | 1510             | 444              | 1820             |
| 2.92   | 372              | 1120             | 785              | 1660             | 461              | 2170             |
| 1.35   | 375              | 1150             | 805              | 1810             | 470              | 2520             |
| 0.628  | 379              | 1170             | 825              | 1980             | 476              | 2830             |
| 0.292  | 381              | 1170             | 849              | 2260             | 472              | 3080             |
| 0.135  | 396              | 1190             | 930              | 2910             | 477              | 3380             |
| 0.0628 | 442              | 1210             | 1190             | 4200             | 498              | 3750             |

## 【0088】

本発明によるCopo材料は、比較のPEBAよりも高い熔融粘度を有することが観察される。

## 【0089】

したがって、本発明によるCopo材料は、比較のPEBA材料よりも容易に押出可能である。

## 【0090】

実施例2：RheotensによるPEBAとCopoの延伸性の測定  
伸長レオロジー試験の説明：

原理：ロッドは、毛管レオメータのダイを通して押し出され；それが可変速モータによって駆動される2対の車輪によって、熔融形態で把持される。第1の一对の車輪及びモータは、復元力を表す、センサに直接接続された支持体の自由で偏向可能な端部に取り付けられている。

## 【0091】

第2の一对の車輪（第1の一对に連結されている）は、上部車輪の周りのロッドの巻き付けを導き、制限することを可能にする。車輪を冷却し、それにより粘着効果を制限するために、界面活性剤液（水、エタノール、界面活性剤の混合物）を浸した小さなパッドも車輪に適用される。

## 【0092】

図1及び2の熔融強度曲線は、x軸上の伸長係数の関数としてy軸上の伸長応力を表す。

$$\text{伸長応力: } \sigma_z = \frac{F.V}{A_0.V_0}$$

10

20

30

40

50

伸長係数:  $V = \frac{V}{V_0}$

式中

$V$ : ロッドが引かれる速度: 車輪速度

$F$ : ロッドによって加えられる力

$A_0$ : ダイを離れたときのロッドの面積

10

$V_0$ : ダイを離れるロッドの押出速度

【0093】

動作条件:

— 毛管レオメータ:

装置: Gottfert Rheotester 2000 毛管レオメータ。

ダイ: 30mm×1mmのダイ  $L/d = 30/1$

センサ: 0-1400 bar (リファレンス131055)

20

予熱時間: 300秒 (5分)

試験温度グレードに応じて150℃又は180℃

せん断速度:  $50 \text{ s}^{-1}$

— Rheotens:

車輪: ノッチ付きステンレス鋼

巻き上げ高さ: 105mm

ギャップ: 約 0.6mm

$V_0$  (初速度)  $6 \text{ mm/s}$

加速:  $a * t$ ,  $a = 2.4 \text{ mm/s}^2$

潤滑剤: 水+界面活性剤の混合物

30

ピストン径: 12mm

ピストン速度:  $0.043 \text{ mm/s}$

【0094】

図1はPEBA 3 (下曲線) 及びCopo 3 (上曲線) の180℃での伸長レオロジー測定の結果を表している。

【0095】

図2はPEBA 4 (下曲線) 及びCopo 4 (上曲線) の150℃での伸長レオロジー測定の結果を表している。

【0096】

本発明によるコポリマーCopo 3及びCopo 4は、それぞれの対照PEBA 3及びPEBA 4のそれと比較して改善された延伸性を有する。

40

【0097】

ポリカルボジイミドでブロックされた少なくとも1つのカルボン酸鎖末端を含むブロックコポリマーは、同じそれぞれの非ブロック化コポリマーに基づくフィルムのものと比較して改善された伸縮性を有する。

【0098】

実施例3 — PEBA 1とCopo 1の残留引張歪みの比較

図3は、PEBA 1 (下曲線) とCopo 1 (上曲線) の23℃でのISO規格527-1A: 2012に準拠した引張曲線の結果を示す。

【0099】

50

同じ引張り歪み（ $y$  軸上）について、残留歪みのパーセンテージ（ $x$  軸）は、本発明による Copo 1 の場合（上曲線）の方が PEBA 1 の場合（下曲線）よりも低く、これは、Copo 1 から作製された材料のより良好な耐久性を示している。

【0100】

実施例 4 - 各種 PEBA と Copo の耐摩耗性と耐接着性の比較  
これらの試験の結果を以下の表 1 に示す。

表 2

| 規格               | 試験                  | 単位   | PEBA<br>1            | Copo<br>1            | PEBA<br>2            | Copo<br>2            | PEBA<br>3            | Copo<br>3            | PEBA<br>4            | Copo<br>4            |
|------------------|---------------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ISO<br>9352:2012 | 耐摩耗性<br>質量の損失<br>及び | mg   | $n=4$<br>36.7<br>7.3 | $n=4$<br>26.3<br>6.0 | $n=4$<br>41.9<br>4.4 | $n=4$<br>33.9<br>3.3 | $n=4$<br>17.0<br>3.9 | $n=4$<br>13.1<br>2.4 | $n=4$<br>55.4<br>2.8 | $n=4$<br>41.9<br>2.9 |
| ISO<br>34-1:2015 | 引裂強度                |      | $n=5$                | $n=5$                |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                  | SI 中央値              | kN/m | 41                   | 48                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                  | 分                   |      | 37                   | 45                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                  | 最大値                 |      | 45                   | 49                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                  | SO 中央値              | kN/m | 29                   | 33                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                  | 分                   |      | 27                   | 31                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                  | 最大値                 |      | 35                   | 35                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |

【0101】

本発明によるコポリマーの場合、質量の損失はより少なく、したがって、本発明によるコポリマーは、それぞれの対照 PEBA よりも優れた耐摩耗性を有する。

【0102】

同様に、本発明によるコポリマーは、それぞれの対照 PEBA よりも優れた引裂強度を有する。

【0103】

実施例 5 - 各種 PEBA 及び Copo の分散度の測定  
測定された重量平均及び質量平均分子量  $M_w$  及び  $M_n$  は、それぞれ、PEBA から本発明による対応する Copo に移ると増加し、これは、ポリカルボジイミドのカルボジイミド官能基と PEBA の酸官能基との間で反応が起こり、本発明によるブロックされた酸鎖末端を有するブロックコポリマーを形成したことを示している。

【0104】

さらに、分散度  $M_w/M_n$  は、対応する初期 PEBA と比較して、本発明による各 Copo において保存され、測定値は、すべてのコポリマーにおいて 3 未満であり、このことは、本発明によるコポリマーが非架橋線状形態のままであったことを証明する。したがって、それらは完全にリサイクル可能である。

【0105】

分散度は、重量平均分子量と数平均分子量との比  $M_w/M_n$  に等しいと判断される。測定精度は 5 % 以内である。

【0106】

数平均分子量（又はモル質量）は、鎖制限剤の含有量によって設定される。それは次の式に従って計算することができる：

$M_n = (n_{\text{モノマー}} / n_{\text{制限剤}}) * M_{\text{繰り返し単位}} + M_{\text{制限剤}}$

$n_{\text{モノマー}}$  = モノマーのモル数

$n_{\text{制限剤}}$  = 過剰な二酸のモル数

$M_{\text{繰り返し単位}}$  = 繰り返し単位のモル質量

$M_{\text{制限剤}}$  = 過剰な二酸のモル質量

【0107】

以上をまとめると、本発明に従い、こうして使用されるポリカルボジイミドは、押出性、伸縮性、コポリマー耐久性、耐摩耗性及び引裂強度特性を改善すると同時に、その分散度及びひいてはそのリサイクル性を保存することを可能にする。

【0108】

これらの有利な特性は、モノマーのカルボジイミドでは観察できなかった。なぜなら、それらの揮発性のために、本発明のブロックコポリマーの前記カルボン酸を反応させたり、効果的にブロックしたりすることができなかったからである。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

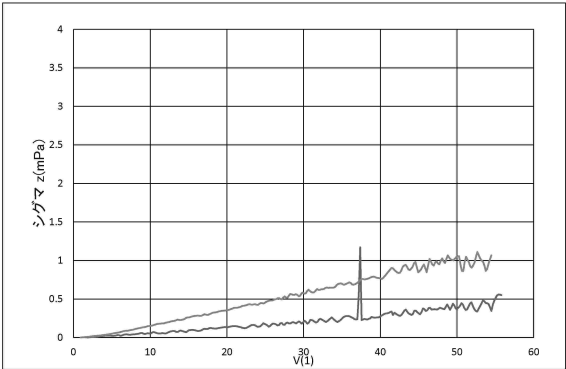


図1  
伸長レオロジー  
PEBA-3(下曲線)と比較した  
本発明によるCopo 3(上曲線)

【図 2】

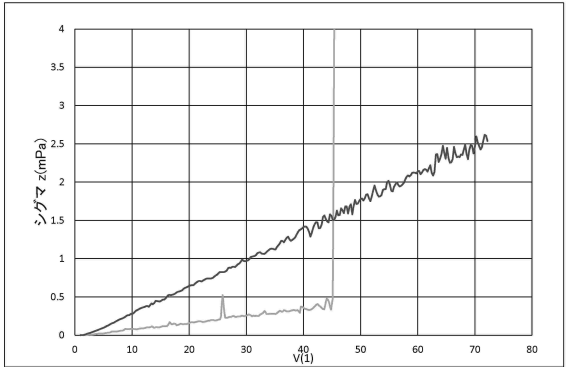


図2  
伸長レオロジー  
PEBA-4(下曲線)と比較した  
本発明によるCopo 4(上曲線)

【図 3】

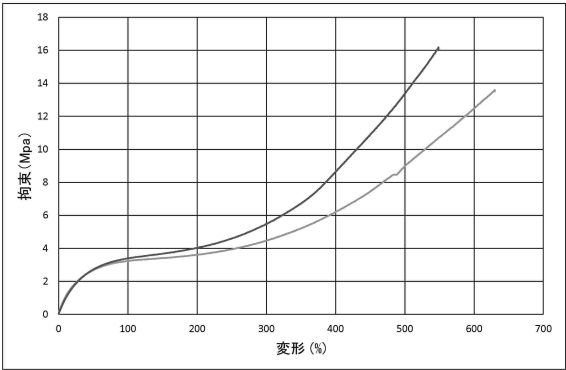


図3  
23°CでのISO 527 1Aに準拠した引張曲線  
PEBA 1(下曲線)と比較した本発明によるCopo 1(上曲線)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

プラス サンー جان 2

審査官 中落 臣諭

- (56)参考文献
  - 国際公開第2014/027651 (WO, A1)
  - 国際公開第2014/027648 (WO, A1)
  - 米国特許出願公開第2017/0313853 (US, A1)
  - 国際公開第2009/054312 (WO, A1)
  - 特開昭63-179961 (JP, A)
  - 特許第3452563 (JP, B2)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
  - C08G69/00-69/50