

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5146623号
(P5146623)

(45) 発行日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)

(24) 登録日 平成24年12月7日 (2012.12.7)

(51) Int. Cl.	F 1
CO8L 67/02 (2006.01)	CO8L 67/02
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 A
CO8G 63/672 (2006.01)	CO8G 63/672
F16J 3/04 (2006.01)	F16J 3/04 A
F16J 15/52 (2006.01)	F16J 15/52 C
請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2012-515239 (P2012-515239)	(73) 特許権者	000003160 東洋紡株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
(86) (22) 出願日	平成24年3月15日 (2012. 3. 15)	(72) 発明者	河村 日紀 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社 総合研究所内
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/056622	(72) 発明者	宮地 英孝 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社 総合研究所内
(87) 国際公開番号	W02012/128161	審査官	岡▲崎▼ 忠
(87) 国際公開日	平成24年9月27日 (2012. 9. 27)		
審査請求日	平成24年7月4日 (2012. 7. 4)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-60253 (P2011-60253)		
(32) 優先日	平成23年3月18日 (2011. 3. 18)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシブルブーツ用ポリエステルブロック共重合体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリブチレンナフタレート成分をハードセグメントとし、ポリオキシテトラメチレングリコール成分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100質量部に対して、多官能エポキシ化合物0.05~1.0質量部を配合した組成物であって、該ポリエステルブロック共重合体中のポリオキシテトラメチレングリコールの数平均分子量が1100~1400であり、該ポリエステルブロック共重合体中のポリオキシテトラメチレングリコールの含有率が35~55質量%であり、該ポリエステルブロック共重合体の溶液粘度が1.6~2.4dl/gであり、該多官能エポキシ化合物が、ナフタレン構造を骨格にもつ2価、もしくは4価のエポキシ化合物、またはトリアジン構造を骨格にもつ3

10

【請求項2】

前記多官能エポキシ化合物が、2つのエポキシ基を持つ1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、3つのエポキシ基を持つ1,3,5-トリス(2,3-エポキシプロピル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、または4つのエポキシ基を持つ1-クロロ-2,3-エポキシプロパン・ホルムアルデヒド・2,7-ナフタレンジオール重縮合物である請求項1に記載のフレキシブルブーツ用ポリエステルブロック共重合体組成物。

20

【請求項3】

請求項1または2に記載のポリエステルブロック共重合体組成物を用いて成形されたフレキシブルブーツ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、柔軟性が高いにもかかわらず、機械的特性に優れたポリエステルブロック共重合体組成物に関するものである。さらに、高温環境下での耐屈曲疲労性、耐薬品性に優れ、成形加工性、特に押出加工性、ブロー成形性にも優れたポリエステルブロック共重合体組成物に関するものである。また、ポリエステルブロック共重合体組成物から成形されたブロー成形品に関するものである。さらに詳しくは、高温環境下での耐屈曲疲労性、耐薬品性に優れた自動車の等速ジョイントブーツなどのフレキシブル性が要求される成形品に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

リサイクル性の環境面、耐屈曲疲労性の性能面、そして生産性のコスト面における優位性から従来のゴムの代替としてポリエステルブロック共重合体が活用されている。その用途は幅広く、それに伴い求められる性能も高耐薬品性、高耐熱性、高耐屈曲疲労性など多岐に渡る。

【0003】

20

結晶性芳香族ポリエステルであるポリブチレンテレフタレートハードセグメントとし、脂肪族ポリエステルやポリアルキレングリコール類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（ポリエステルブロック共重合体）で製造された等速ジョイントブーツは、優れたゴム状弾性と耐屈曲疲労性を有する。しかし、自動車の高性能化・機能部のコンパクト化により等速ジョイントブーツの使用環境温度は上昇しており、求められる高温環境下での耐屈曲疲労性は従来のポリエステルブロック共重合体では不十分であった。また、等速ジョイントブーツ内部に用いられるグリースにおいても高耐熱化・高性能化しており、従来のポリエステルブロック共重合体では耐薬品性が不十分な場合があった。

【0004】

ポリエステルブロック共重合体の耐屈曲疲労性を向上させる手段としては、ソフトセグメントに含まれるポリアルキレングリコール類の分子量を増大させること、またはポリエステルブロック共重合体自身の分子量を増大させることで耐屈曲疲労性を向上させることが公知である。高温での使用環境に対応する手段としては、特許文献1がある。100での耐屈曲疲労性向上を目的とし、2官能以上のグリシジルエステルを配合している。しかし、100を超える高温時における耐屈曲疲労性については触れられていない。

30

【0005】

高温環境に対応する手段としては、他に、ハードセグメントの耐熱性向上がある。特許文献2においては、ポリエステルブロック共重合体に2官能以上のエポキシと液状潤滑剤を添加し、シール性、耐久性を確保している。ハードセグメントに耐熱性の高いポリブチレンナフタレートを用いた樹脂組成にも触れられているが、具体的に開示されていない。

40

【0006】

高温環境に対応する手段としては、ハードセグメントにポリブチレンナフタレート単位を用いることが考えられる。しかしながら、ポリブチレンナフタレートハードセグメントとするポリエステルブロック共重合体の耐屈曲疲労性を向上させるために、従来の知見を適応しても期待した特性は得られない。つまり、ソフトセグメントに含まれるポリアルキレングリコール類の分子量を増大させる手法では、ハードセグメントとソフトセグメントの相溶性不良より相分離が発生してしまい、この手法は採用できない。また、ポリエステルブロック共重合体自身の分子量を増大させる手法では、ポリブチレンナフタレート由来の融点の高さより、重縮合反応温度が高温になり過ぎ、ポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとするポリエステルブロック共重合体と同等の分子量にすることは困難

50

であった。図1に、従来の高温環境下(100)でのポリエステルブロック共重合体の分子量(溶液粘度)と耐屈曲疲労性の関係を示す。図1より、ハードセグメントの種類にかかわらず、分子量が大きくなるほど、耐屈曲疲労性が向上する傾向にあることが分かり、分子量の増大が望めないハードセグメントにポリブチレンナフタレート単位を用いたポリエステルブロック共重合体では、期待した耐屈曲疲労性が達成できないことが示唆されていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第4038742号公報

10

【特許文献2】特開2002-147489号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来の手法では解決できなかった、さらなる高温環境下での使用において、良好な耐屈曲疲労性を示すポリエステルブロック共重合体組成物を用いたフレキシブルブーツを提供することを課題とする。特に140において良好な耐屈曲疲労性を示し、十分な耐薬品性を示すことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

前記課題を解決するため、本発明者らは鋭意、研究、検討した結果、従来の等速ジョイントブーツの使用環境下(100)での耐屈曲疲労性は、ハードセグメントの骨格による耐熱性への寄与と比較して、ポリエステルブロック共重合体自体の分子鎖の長さの耐屈曲疲労性への寄与が大きかったが、140の使用環境下での耐屈曲疲労性は、ポリブチレンナフタレートをハードセグメントとするポリエステルブロック共重合体が、ポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとするポリエステルブロック共重合体よりも優れることを見出し、遂に本発明を完成するに至った。

つまり、本発明は、ポリブチレンナフタレート成分をハードセグメントとし、ポリオキシテトラメチレングリコール成分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100質量部に対して、多官能エポキシ化合物0.05~1.0質量部を配合した組成物であり、かつ該組成物を用いて成形した蛇腹形状のテストピースのデマッチャ式屈曲疲労試験機による耐屈曲疲労性が400万回以上であることを特徴とするフレキシブルブーツ用ポリエステルブロック共重合体組成物である。

30

【0010】

この場合において、前記ポリエステルブロック共重合体中のポリオキシテトラメチレングリコールの数平均分子量が1100~1400で、かつポリエステルブロック共重合体中のポリオキシテトラメチレングリコールの含有率が35~55質量%であることが好ましい。

【0011】

この場合において、前記多官能エポキシ化合物が、ナフタレン構造を骨格に持つ2価、もしくは4価のエポキシ化合物、またはトリアジン構造を骨格に持つ3価のエポキシ化合物であることが好ましい。

40

【0012】

また、本発明は、上記のポリエステルブロック共重合体組成物を用いて成形されたフレキシブルブーツである。

【発明の効果】

【0013】

本発明のポリエステルブロック共重合体組成物は、市場から要求されるさらなる高温環境下(140)において良好な耐屈曲疲労性を示し、十分な耐薬品性を示すものであり、フレキシブルブーツ等に最適に使用可能である。

50

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、100環境下でのポリエステルブロック共重合体の分子量（溶液粘度）と耐屈曲疲労性の関係である。PBNエラストマーは、ハードセグメントにポリブチレンナフタレート単位を用いたポリエステルブロック共重合体である。PBTエラストマーは、ハードセグメントにポリブチレンテレフタレート単位を用いたポリエステルブロック共重合体である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態（実施例1）と比較形態（比較例5）で得られたポリエステルブロック共重合体組成物の、試験温度と耐屈曲疲労性の関係である。PBNエラストマーが、実施例1であり、PBTエラストマーが比較例5である。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

（ポリエステルブロック共重合体）

本発明にかかるポリエステルブロック共重合体は、ハードセグメントとソフトセグメントから構成される。ハードセグメントは、ブチレンナフタレートを繰返し単位とするポリエステルである。物性面や入手のしやすさの面から、2,6-ナフタレンジカルボン酸（または、このアルキルエステル体）と1,4-ブタンジオールからなるポリブチレンナフタレートが好ましい。ソフトセグメントは、ポリオキシテトラメチレングリコールからなる。

20

【0016】

本発明にかかるポリエステルブロック共重合体において、ハードセグメントのポリエステルを構成するジカルボン酸として、ナフタレンジカルボン酸以外に、テレフタル酸、イソフタル酸等を共重合成分として用いても良い。その量は、全ジカルボン酸成分の30モル%未満が好ましく、より好ましくは20モル%未満、さらに好ましくは10モル%未満である。

【0017】

また、本発明にかかるポリエステルブロック共重合体において、ハードセグメントのポリエステルを構成する低分子量グリコールとして、1,4-ブタンジオール以外に、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマングリコール等を共重合成分として用いても良い。その量は、全低分子量グリコール成分の30モル%未満が好ましく、より好ましくは20モル%未満、さらに好ましくは10モル%未満である。

30

【0018】

また、本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体におけるソフトセグメントを構成する成分のポリオキシテトラメチレングリコールの好ましい数平均分子量は、1100～1400である。数平均分子量が1100以上であれば、耐熱性の向上のためにハードセグメントの凝集力が大きくなり、数平均分子量が1400以下であれば、ハードセグメントとソフトセグメントの相分離が発生しないため、この範囲が望ましい。本発明の特性を損なわない範囲で、ソフトセグメントの一部として、他のポリ（オキシアルキレン）グリコールや脂肪族ポリエステルグリコール等を用いても良く、その量は全ソフトセグメント成分の30質量%未満が好ましく、より好ましくは20質量%未満、さらに好ましくは10質量%未満である。また所望のポリオキシテトラメチレングリコールの数平均分子量は、高分子量のポリオキシテトラメチレングリコールと低分子量のポリオキシテトラメチレングリコールを混合により達成しても良い。

40

【0019】

本発明にかかるポリエステルブロック共重合体は、ハードセグメントとソフトセグメントを反応させて得られるものである。ソフトセグメントの質量比率は、エラストマー性能を発現できる5～80質量%が好ましい。また、エラストマーとしての柔軟性を損なうことなく、且つ高温環境下における形状の保持が可能とするためには、ソフトセグメントの

50

質量比率は35～55質量%がより好ましい。上記反応は、反応温度、触媒濃度、反応時間の組み合わせを任意に決定して行なうことができる。すなわち、反応条件は、用いるハードセグメント及びソフトセグメントの種類及び量比、用いる装置の形状、攪拌状況などの種々の要因によってその適正值が変化する。

【0020】

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体は、少量に限り三官能以上のポリカルボン酸、ポリオールを含んでもよい。例えば無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメチロールプロパン、グリセリンなどを使用できる。

【0021】

ポリエステルブロック共重合体の溶液粘度は、1.4～2.6 dl/gであることが好ましい。ポリエステルブロック共重合体の溶液粘度は、1.6～2.4 dl/gがより好ましく、1.7～2.3 dl/gが更に好ましい。溶液粘度は、後記する実施例の項目で説明する方法により測定されるものである。溶液粘度が1.4 dl/g未満では加熱時に形状を保持することが難しく、2.6 dl/g超では流動性が著しく低下する。

【0022】

次に本発明にかかるポリエステルブロック共重合体を得る方法としては、公知の任意の方法を採用することができる。例えば、熔融重合法、溶液重合法、固相重合法などいずれも適宜用いられる。熔融重合法の場合、エステル交換法でも直接重合法であってもよい。樹脂の粘度を向上させるため、熔融重合後に固相重合を行うことはもちろん望ましいことである。

反応に用いる触媒としては、アンチモン触媒、ゲルマニウム触媒、チタン触媒が良好である。特にチタン触媒が好ましく、詳しくはテトラブチルチタネート、テトラメチルチタネートなどのテトラアルキルチタネート、シュウ酸チタンカリウムなどのシュウ酸金属塩などが好ましい。またその他の触媒としては公知の触媒であれば特に限定はしないが、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウリレートなどのスズ化合物、酢酸鉛などの鉛化合物が挙げられる。

【0023】

(多官能エポキシ化合物)

本発明において多官能エポキシ化合物とは、2つ以上のエポキシ基を持つ化合物を言う。多官能エポキシ化合物の具体例としては、2つのエポキシ基を持つ1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテルや1,3-ビス(オキシラニルメトキシ)ベンゼン、3つのエポキシ基を持つ1,3,5-トリス(2,3-エポキシプロピル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオンやジグリセロールトリグリシジルエーテル、4つのエポキシ基を持つ1-クロロ-2,3-エポキシプロパン・ホルムアルデヒド・2,7-ナフタレンジオール重縮合物やペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルが挙げられる。中でも、骨格に耐熱性を保有した多官能のエポキシ化合物であることが好ましい。特に、ナフタレン構造を骨格にもつ2価、もしくは4価のエポキシ化合物、またはトリアジン構造を骨格にもつ3価のエポキシ化合物が好ましい。ポリエステルブロック共重合体自体の溶液粘度上昇の程度や、エポキシ自身の凝集・固化によるゲル化の発生程度より、2官能または3官能のエポキシ化合物が好ましい。

【0024】

(ポリエステルブロック共重合体組成物)

本発明において、ポリエステルブロック共重合体組成物とは、前記ポリエステルブロック共重合体と前記多官能エポキシ化合物を混合したものである。

本発明では、ポリエステルブロック共重合体が100質量部に対し、多官能エポキシ化合物を0.05～1.0質量部を配合した組成物である。0.05質量部より少ないとブロー成形時に形状を保持することが難しく、1.0質量部を超えると多官能エポキシ自身の凝集硬化によって表面に凹凸が発生する。

【0025】

本発明のポリエステルブロック共重合体組成物の140 でのデマッチャ式屈曲疲労試

10

20

30

40

50

験機による耐屈曲疲労性（破断までの回数）が、400万回以上である必要がある。デマツチャ式屈曲疲労試験機による耐屈曲疲労性は、後記する実施例の項目で説明する方法により測定されるものである。

この耐屈曲疲労性は、ポリエステルブロック共重合体組成物が上記構成を有することで達成できる。

【0026】

さらに、本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体または、ポリエステルブロック共重合体組成物には、目的に応じて種々の添加剤を配合して組成物を得ることができる。添加剤としては、公知のヒンダードフェノール系、硫黄系、燐系、アミン系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ニツケル系、サリチル系などの光安定剤、帯電防止剤、滑剤、過酸化物などの分子調整剤、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物などの反応基を有する化合物、金属不活性剤、有機及び無機系の核剤、中和剤、制酸剤、防菌剤、蛍光増白剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤、有機及び無機系の顔料などを添加することができる。

本発明のポリエステルブロック共重合体組成物は、上記ポリエステルブロック共重合体と多官能エポキシ化合物の合計で、80質量%以上占めることが好ましく、90質量%以上を占めることがより好ましい。

【0027】

これらの添加物の配合方法としては、加熱ロール、押出機、パンバリミキサーなどの混練機を用いて配合することができる。また、ポリエステルブロック共重合体を製造する際のエステル交換反応の前又は重縮合反応前のオリゴマー中に、添加及び混合することができる。

【実施例】

【0028】

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

（測定法）

デマツチャ式屈曲疲労試験機による耐屈曲疲労性：

JIS K6260に従った形状のテストピースを、デマツチャ式屈曲疲労試験機を用いて、140 で伸長時70mm、圧縮時18mmで屈曲を繰返し、テストピースが破断するまでの回数を測定した。

【0029】

溶液粘度：

ポリエステルブロック共重合体0.05gを25mLの混合溶媒（フェノール/テトラクロロエタン=60/40）に溶かし、オストワルド粘度計を用いて30 で測定した。

【0030】

相分離：

ポリエステルブロック共重合体組成物を押出機で、溶融・混練時に冷却前のストランドの透明性を観察した。以下の基準で評価した。

- ； 目視によりストランドは透明
- ×； 目視により白濁が確認される

【0031】

ゲル化：

押出機で溶融・混練したポリエステルブロック共重合体組成物を単軸のシート押出機を用いて、幅150mm、厚み200μmのシートを作成し、シート表面の凹凸を観察した。以下の基準で評価した。

- ； 150mm角のシート内において凹凸の数が10個以下
- ×； 150mm角のシート内において凹凸の数が10個超

【0032】

耐薬品性：

ASTM D638に準じたダンベル片を作製し、フレキシブルブーツと共に用いられる等速ジョイント用グリスに140、300時間浸漬したのちに、引張破断時強度を測定し、浸漬前と比較した。

； 浸漬前後の強度保持率が70%以上

x； 浸漬前後の強度保持率が70%未満

【0033】

(ポリエステルブロック共重合体[A1]の作製)

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル(NDCM)350g、1,4-ブタンジオール(BD)240g、ポリテトラメチレングリコール(PTMG,数平均分子量1250)240g、イルガノックス-1330(チバジャパン社製)1.8g、テトラブチルチタネート(TBT)1.0gを4Lのオートクレーブに仕込み、室温から220まで3時間かけて昇温しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧すると共に更に昇温し、45分かけて250、1torr以下にして初期縮合反応を行った。さらに250、1torr以下の状態で溶液粘度が2.0となるまで重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出した。採取されたポリエステルブロック共重合体[A1]は、ソフトセグメントの質量割合は45%であった。

10

【0034】

(ポリエステルブロック共重合体[A2]の作製)

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル(NDCM)350g、1,4-ブタンジオール(BD)240g、ポリテトラメチレングリコール(PTMG,数平均分子量1100)230g、イルガノックス-1330(チバジャパン社製)1.8g、テトラブチルチタネート(TBT)1.0gを4Lのオートクレーブに仕込み、室温から220まで3時間かけて昇温しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧すると共に更に昇温し、45分かけて250、1torr以下にして初期縮合反応を行った。さらに250、1torr以下の状態で溶液粘度が2.0となるまで重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出した。採取されたポリエステルブロック共重合体[A2]は、ソフトセグメントの質量割合は45%であった。

20

【0035】

(ポリエステルブロック共重合体[A3]の作製)

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル(NDCM)350g、1,4-ブタンジオール(BD)240g、ポリテトラメチレングリコール(PTMG,数平均分子量1400)250g、イルガノックス-1330(チバジャパン社製)1.8g、テトラブチルチタネート(TBT)1.0gを4Lのオートクレーブに仕込み、室温から220まで3時間かけて昇温しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧すると共に更に昇温し、45分かけて250、1torr以下にして初期縮合反応を行った。さらに250、1torr以下の状態で溶液粘度が2.0となるまで重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出した。採取されたポリエステルブロック共重合体[A3]は、ソフトセグメントの質量割合は45%であった。

30

【0036】

(ポリエステルブロック共重合体[B1]の作製)

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル(NDCM)350g、1,4-ブタンジオール(BD)240g、ポリテトラメチレングリコール(PTMG,数平均分子量1000)230g、イルガノックス-1330(チバジャパン社製)1.8g、テトラブチルチタネート(TBT)1.0gを4Lのオートクレーブに仕込み、室温から220まで3時間かけて昇温しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧すると共に更に昇温し、45分かけて250、1torr以下にして初期縮合反応を行った。さらに250、1torr以下の状態で溶液粘度が2.0となるまで重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出した。採取されたポリエステルブロック共重合体[B1]は、ソフトセグメントの質量割合は45%であった。

40

【0037】

50

(ポリエステルブロック共重合体 [B 2] の作製)

2, 6 - ナフタレンジカルボン酸ジメチル (N D C M) 3 5 0 g、1, 4 - ブタンジオール (B D) 2 4 0 g、ポリテトラメチレングリコール (P T M G、数平均分子量 1 5 0 0) 2 5 0 g、イルガノックス - 1 3 3 0 (チバジャパン社製) 1. 8 g、テトラブチルチタネート (T B T) 1. 0 g を 4 L のオートクレーブに仕込み、室温から 2 2 0 まで 3 時間かけて昇温しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧すると共に更に昇温し、4 5 分かけて 2 5 0、1 t o r r 以下にして初期縮合反応を行った。さらに 2 5 0、1 t o r r 以下の状態で溶液粘度が 2. 0 となるまで重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出した。採取されたポリエステルブロック共重合体 [B 2] は、ソフトセグメントの質量割合は 4 5 % であった。

10

【 0 0 3 8 】

(ポリエステルブロック共重合体 [C 1] の作製)

ジメチルテレフタレート (D M T) 3 2 0 g、1, 4 - ブタンジオール (B D) 2 6 0 g、ポリテトラメチレングリコール (P T M G、分子量 2 0 0 0) 2 5 0 g、イルガノックス - 1 3 3 0 (チバジャパン社製) 1. 8 g、テトラブチルチタネート (T B T) 1. 0 g を 4 L のオートクレーブに仕込み、室温から 2 2 0 まで 3 時間かけて昇温しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧すると共に更に昇温し、4 5 分かけて 2 5 0、1 t o r r 以下にして初期縮合反応を行った。さらに 2 5 0、1 t o r r 以下の状態で溶液粘度が 2. 7 となるまで、2 時間重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出した。採取されたポリエステルエラストマー [C 1] は、ソフトセグメントの質量割合は 4 5 % であった。

20

【 0 0 3 9 】

(実施例 1)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A 1] 1 0 0 質量部に対し、1, 6 - ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 0. 3 質量部を押出機内で溶融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【 0 0 4 0 】

(実施例 2)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A 1] 1 0 0 質量部に対し、1, 3, 5 - トリス (2, 3 - エポキシプロピル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン 0. 3 質量部を押出機内で溶融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

30

【 0 0 4 1 】

(参考例 3)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A 1] 1 0 0 質量部に対し、ジグリセロールトリグリシジルエーテル 0. 3 質量部を押出機内で溶融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

40

【 0 0 4 2 】

(実施例 4)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A 1] 1 0 0 質量部に対し、1 - クロロ - 2, 3 - エポキシプロパン・ホルムアルデヒド・2, 7 - ナフタレンジオール重縮合物 0. 3 質量部を押出機内で溶融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【 0 0 4 3 】

(実施例 5)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A 1] 1 0 0 質量部に対し、1, 6 -

50

ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 0.05 質量部を押出機内で熔融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【0044】

(実施例 6)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A1] 100 質量部に対し、1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 1.0 質量部を押出機内で熔融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【0045】

(実施例 7)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A2] 100 質量部に対し、1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 0.3 質量部を押出機内で熔融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【0046】

(実施例 8)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A3] 100 質量部に対し、1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 0.3 質量部を押出機内で熔融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【0047】

(比較例 1)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A1] 100 質量部に対し、1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 0.03 質量部を押出機内で熔融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【0048】

(比較例 2)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [A1] 100 質量部に対し、1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 1.2 質量部を押出機内で熔融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【0049】

(比較例 3)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [B1] 100 質量部に対し、1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 0.3 質量部を押出機内で熔融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【0050】

(比較例 4)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [B2] 100 質量部に対し、1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 0.3 質量部を押出機内で熔融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表 1 に記す。

【0051】

(比較例 5)

上記により得たポリエステルブロック共重合体 [C1] 100 質量部に対し、1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジルエーテル 0.3 質量部を押出機内で熔融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。

10

20

30

40

50

各種測定・評価を行った。結果を表1に記す。

【0052】

(比較例6)

上記により得たポリエステルブロック共重合体[A1]100質量部に対し、メチレンビス(4,1-フェニレン) = ジイソシアネート(MDIと略記する)0.3質量部を押出機内で溶融・混練後、冷水に通して冷却ストランド化により、ポリエステルブロック共重合体組成物を得た。各種測定・評価を行った。結果を表1に記す。

【0053】

【表 1】

	ホリエステル ブロック共重合体	多官能エポキシ化合物		MDI 添加部数	140°C耐屈曲疲労性 破断回数 (万回)	相分離	ゲル化	耐薬品性
		官能基数	添加部数					
実施例 1	A1	2	0.3	—	450	○	○	○
実施例 2	A1	3	0.3	—	450	○	○	○
参考例 3	A1	3	0.3	—	400	○	○	○
実施例 4	A1	4	0.3	—	460	○	○	○
実施例 5	A1	2	0.05	—	430	○	○	○
実施例 6	A1	2	1.0	—	460	○	○	○
実施例 7	A2	2	0.3	—	410	○	○	○
実施例 8	A3	2	0.3	—	480	○	○	○
比較例 1	A1	2	0.03	—	360	○	○	○
比較例 2	A1	2	1.2	—	380	○	×	○
比較例 3	B1	2	0.3	—	310	○	○	○
比較例 4	B2	2	0.3	—	330	×	○	○
比較例 5	C1	2	0.3	—	260	○	○	×
比較例 6	A1	—	—	0.3	370	○	×	○

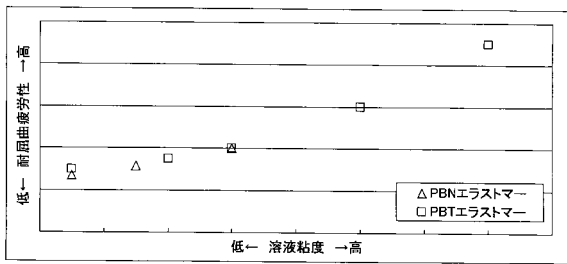
実施例で得られたポリエステルエラストマー樹脂組成物は、140 におけるデマッチャ屈曲疲労試験機による耐屈曲疲労性が400万回以上であるものであった。実施例1で得られたポリエステルブロック共重合体組成物と比較例5で得られたポリエステルブロック共重合体組成物を各温度で測定した耐屈曲疲労性を図2に示す。

【産業上の利用可能性】

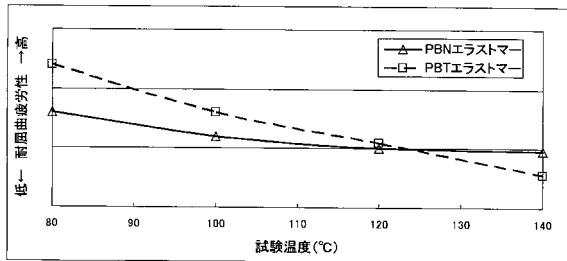
【0055】

本発明のポリエステルブロック共重合体組成物は、高温環境下における良好な耐屈曲疲労性を達成しており、例えば等速ジョイントブーツに最適である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 1 6 D 3/84 (2006.01) F 1 6 D 3/84 Z

(56)参考文献 国際公開第2007/111059(WO,A1)
国際公開第2007/072642(WO,A1)
国際公開第2008/093674(WO,A1)
特開2008-309304(JP,A)
特開2007-191666(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08L 67/00-67/03
63/00-63/10
C08G 63/00-63/91
F16D 3/00-3/84
F16J 3/00-3/06
15/00-15/56