

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132084 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 69/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/075215
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 1 日(01.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-070441 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒
7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の
9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 孝治
(NAKAMURA, Koji). 森山 利雄(MORIYAMA,
Toshio). 赤川 佳史(AKAGAWA, Yoshifumi).
- (74) 代理人: 津国 肇(TSUKUNI, Hajime); 〒1000013 東
京都千代田区霞が関 3-7-1 霞が関東急ビ
ル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, 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,
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, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYESTER AMIDE ELASTOMER, AND POLYESTER AMIDE ELASTOMER OBTAINED FROM SAID PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ポリエーテルアミドエラストマーの製造方法及びその製造方法により得られるポリエーテルアミドエラストマー

(57) Abstract: Provided is a method for producing a polyester amide elastomer: which exhibits toughness, softness at low temperatures, excellent molten moldability, molding processability, resistance to bending fatigue, impact resilient, noise cancellation properties, rubber-like properties, little change in transparency after being hydrothermally treated, and color, transparency and resistance to thermal discoloration while maintaining the polymerization acceleration effects during the production of the polyester amide elastomer; and has a low specific gravity. Also provided is a polyester amide elastomer obtained from the aforementioned production method. A method for producing a polyester amide elastomer, the method involving a step for subjecting a specific diamine (A), a polyamide-forming monomer (B) and a dicarboxylic acid (C) to melt polycondensation, wherein, if a phosphorus atom-containing compound (D) is added before or during the aforementioned step, the aforementioned melt polycondensation will be performed in the presence of (D), and if (D) is added after the aforementioned step, the polymer obtained by performing melt polycondensation in the aforementioned step will be melt-kneaded in the presence of (D). The amount of phosphorus atoms is 0.05 to 0.3 parts by mass per 100 parts by mass of the polyester amide elastomer.

(57) 要約: 熔融成形性、成形加工性に優れ、強靱性、耐屈曲疲労性、反撥弾性、低温柔軟性、消音特性及びゴムの性質等に優れ、低比重であり、ポリエーテルアミドエラストマー製造時の重合促進効果を維持したまま、色調、耐熱変色性、透明性に優れ、湿熱処理後の透明性の変化が少ないポリエーテルアミドエラストマーの製造方法及びその製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマーを提供する。特定のジアミン (A)、ポリアミド形成性モノマー (B) 及びジカルボン酸 (C) を熔融重縮合する工程を有し、前記工程の前又は中でリン原子含有化合物 (D) が添加される場合は、D の存在下で前記熔融重縮合され、前記工程の後に D が添加される場合は、前記工程で熔融重縮合して得た重合体が D の存在下で熔融混練され、ポリエーテルアミドエラストマー 1.00 質量部に対してリン原子が 0.005 ~ 0.3 質量部であるポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

WO 2012/132084 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリエーテルアミドエラストマーの製造方法及びその製造方法により得られるポリエーテルアミドエラストマー

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエーテルアミドエラストマーの製造方法及びその製造方法により得られるポリエーテルアミドエラストマーに関する。

背景技術

[0002] ポリアミドエラストマーは、高い柔軟性、低比重、耐摩擦・磨耗特性、弾性、耐屈曲疲労性、低温特性、成形加工性、耐薬品性に優れていることから、チューブ、ホース、スポーツ用品、シール・パッキン、消音ギア等の成形品として幅広く使用されている。

ポリアミドエラストマーとしては、ポリアミドをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリエーテルエステルアミドエラストマーやポリエーテルアミドエラストマー等が知られている。

[0003] ポリエーテルエステルアミドエラストマーにおいて、ソフトセグメントとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコールや、 α ， ω －ジヒドロキシ炭化水素が用いられるが、これらの中で耐熱性、耐水性、低温特性、弾性回復性、機械的強度等の点から、主として、ポリオキシブチレングリコールが用いられている。しかし、ポリオキシブチレングリコールをソフトセグメントとするポリアミド１２系のポリエーテルエステルアミドエラストマーは、弾性回復性、耐屈曲疲労性が必ずしも満足ではない。また、ポリエーテルエステルアミドエラストマーでは、耐水性、耐加水分解性等に問題を抱えており、例えば、高温、高湿潤環境下で使用する際の耐久性等が問題となり、用途が限定される場合が多い。

[0004] これらポリエーテルエステルアミドが有する問題を解決するべく、

特許文献1及び特許文献2には、ポリアミド単位、ポリプロピレンオキシド(X)とポリブチレンオキシド(Y)が化学的に結合してXYX型を形成するポリエーテル単位、及びジカルボン酸単位からなるポリエーテルアミドエラストマーが開示されている。

特許文献3には、ポリアミド単位、ポリプロピレンオキシド(X)とポリブチレンオキシド(Y)がXYX型を形成するポリエーテルとポリプロピレンオキシドからなるポリエーテル単位、及びジカルボン酸単位からなるポリエーテルアミドエラストマーが開示されている。

このようなポリエーテルアミドエラストマーの製造において、重合を促進するために、必要に応じて触媒として、リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸等を、また触媒と耐熱剤の両方の効果をねらって亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機系リン原子含有化合物を添加することができると開示されている。

また、ポリアミドの重合時に一般的に使用される次亜リン酸ナトリウム1水和物をはじめとする無機リン系アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩化合物は、安価で、かつポリアミドに対して優れた重合促進効果を有し、耐熱効果も付与可能で色調に優れたポリマーを重合することが可能な触媒である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-161964号公報

特許文献2：特開2003-286341号公報

特許文献3：特開2004-346274号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、後記の実施例において述べる通り、これらの無機リン系アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩化合物をポリエーテルアミドエラストマーに適用した場合においては、ポリエーテル単位を形成する化合物と次亜リン酸ナ

トリウム 1 水和物をはじめとする無機リン系アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩化合物の相溶性が悪いためか、ポリエーテルアミドエラストマー成形品の透明性は満足いくレベルではなく、特に湿熱処理後の透明性は、次亜リン酸ナトリウム 1 水和物をはじめとする無機リン系アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩化合物の吸湿の影響と思われる失透現象が確認され、透明性が著しく損なわれることが判明した。

ポリエーテルアミドエラストマー成形品の意匠性、装飾性を勘案した場合、初期の透明性が優れていることは勿論のこと、さまざまな環境下で使用された場合においてもその透明性の悪化が防止されることが望まれている。

- [0007] 本発明は、前記課題を解決し、
- 溶融成形性、成形加工性に優れ、
- 強靱性、耐屈曲疲労性、反撥弾性、低温柔軟性、消音特性及びゴムのな性質等に優れているとともに、
- 低比重であり、さらに、
- ポリエーテルアミドエラストマー製造時の重合促進効果を維持したまま、
- 色調、耐熱変色性、透明性に優れ、かつ
- 湿熱処理後の透明性の変化が少ないポリエーテルアミドエラストマーの製造方法及びその製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマーを提供することを目的とする。

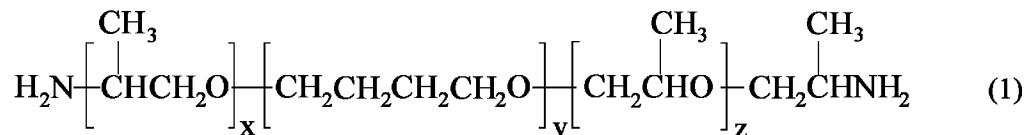
課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、以下を内容とする。
- (1) ジアミン化合物（成分 A）と、ポリアミド形成性モノマー（成分 B）と、ジカルボン酸化合物（成分 C）とを溶融重縮合してポリエーテルアミドエラストマーを得る工程を有するポリエーテルアミドエラストマーの製造方法であって、
- 前記工程の前、中、又は後にリン原子含有化合物（成分 D）が添加され、
- 前記工程の前又は中で前記成分 D が添加される場合は、前記成分 D の存在下で、前記溶融重縮合がなされ、

前記工程の後に前記成分Dが添加される場合は、前記工程で溶融重縮合して得た重合体が、前記成分Dの存在下で、前記溶融混練がなされ、

前記成分Aが、下記式(1)

[0009] [化1]



[0010] (式(1)中、xは1～20の整数、yは4～50の整数、及びzは1～20の整数をそれぞれ表す。)で表されるトリブロックポリエーテルジアミン化合物(成分A1)を含み、

前記成分Bが、下記式(2)

[0011] [化2]



[0012] (式(2)中、R¹は炭化水素鎖を含む連結基を表す。)で表されるアミノカルボン酸化合物(成分B1)及び／又は下記式(3)

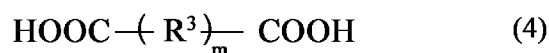
[0013] [化3]



[0014] (式(3)中、R²は炭化水素鎖を含む連結基を表す。)で表されるラクタム化合物(成分B2)であり、

前記成分Cが、下記式(4)

[0015] [化4]

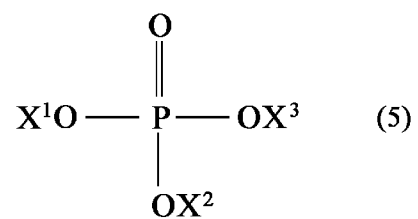


[0016] (式(4)中、R³は炭化水素鎖を含む連結基を表し、mは0又は1を表す。)で表され化合物であり、

前記成分Dが、下記式(5)

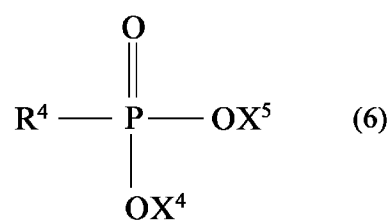
[0017]

[化5]



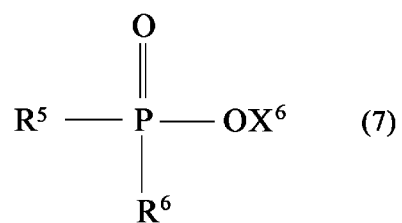
[0018] で表される化合物、下記式 (6)

[0019] [化6]



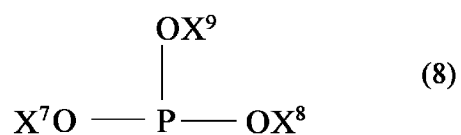
[0020] で表される化合物、下記式 (7)

[0021] [化7]



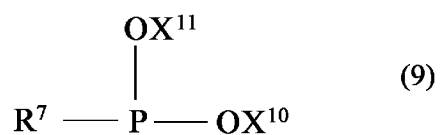
[0022] で表される化合物、下記式 (8)

[0023] [化8]



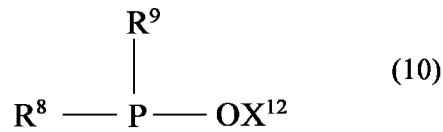
[0024] で表される化合物、下記式 (9)

[0025] [化9]



[0026] で表される化合物、及び下記式（１０）

[0027] [化10]



[0028] で表される化合物（式（５）～（１０）中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ は同一でも異なってもよく、水素原子、又はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^{12}$ は水素原子、又はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、金属元素は除く。）からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であり、

前記ポリエーテルアミドエラストマー１００質量部に対して、

前記リン原子が０．００５～０．３質量部であることを特徴とするポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

（２）前記（１）記載の製造方法により得られるポリエーテルアミドエラストマー。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、溶融成形性、成形加工性に優れ、

強靱性、耐屈曲疲労性、反撥弾性、低温柔軟性、消音特性及びゴムのな性質等に優れているとともに、

低比重であり、さらに、

ポリエーテルアミドエラストマー製造時の重合促進効果を維持したまま、色調、耐熱変色性、透明性に優れ、かつ

湿熱処理後の透明性の変化が少ないポリエーテルアミドエラストマーの製造方法及びその製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマーを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 本発明のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法（以下、本発明の製造方法ともいう）は、

ジアミン化合物（成分A）と、ポリアミド形成性モノマー（成分B）と、ジカルボン酸化合物（成分C）とを溶融重縮合する工程を有するポリエーテルアミドエラストマーの製造方法であって、

前記工程の前又は中でリン原子含有化合物（成分D）が添加される（態様1）か、又は、前記工程の後に前記成分Dが添加され（態様2）、

前記工程の前又は中で前記成分Dが添加される態様1の場合は、前記成分Dの存在下で、前記溶融重縮合がなされ、

前記工程の後に前記成分Dが添加される態様2の場合は、前記工程で溶融重縮合して得た重合体が、前記成分Dの存在下で溶融混練がなされる。

態様2は、さらに、具体的には、

成分A、B及びCを溶融縮重合して重合体を得た後に、そのままその重合体を溶融混練し、そこに成分Dを添加して、成分Dの存在下で、その重合体を溶融混練する場合、

成分A、B及びCを溶融縮重合して後に重合体を、ペレットにして、そのペレットを成型加工する際等に溶融混練している段階で成分Dを添加して、成分Dの存在下で、その重合体を溶融混練する場合等が挙げられる。

[0031] 態様1の本発明の製造方法は、好ましくは、（A1）トリブロックポリエーテルジアミン化合物を含む（A）ジアミン化合物と、（B1）アミノカルボン酸化合物及び（B2）ラクタム化合物から選ばれる（B）ポリアミド形成性モノマーと、（C）ジカルボン酸化合物とを含む成分を、（D1）リン酸化合物、（D2）ホスホン酸化合物、（D3）ホスフィン酸化合物、（D4）亜リン酸化合物、（D5）亜ホスホン酸化合物、及び（D6）亜ホスフィン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の（D）リン原子含有化合物の存在下で溶融重縮合するポリアミドエラストマーの製造方法であり、

[0032] 態様1の本発明の製造方法により得られるポリアミドエラストマーは、（A1）トリブロックポリエーテルジアミン化合物を含む（A）ジアミン化合物と、（B1）アミノカルボン酸化合物及び（B2）ラクタム化合物から選

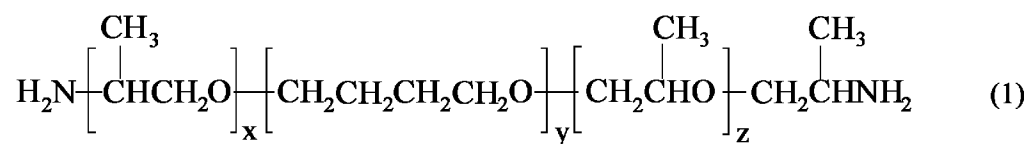
ばれる（Ｂ）ポリアミド形成性モノマーと、（Ｃ）ジカルボン酸化合物とを含む成分を、（Ｄ１）リン酸化合物、（Ｄ２）ホスホン酸化合物、（Ｄ３）ホスフィン酸化合物、（Ｄ４）亜リン酸化合物、（Ｄ５）亜ホスホン酸化合物、及び（Ｄ６）亜ホスフィン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の（Ｄ）リン原子含有化合物の存在下で溶融重縮合して得られるポリエーテルアミドエラストマーである。

[0033] 態様１の本発明の製造方法により得られるポリアミドエラストマーの好ましい態様の１つは、式（１）で表されるＸＹＸ型トリブロックポリエーテルジアミン（Ａ１）と、好ましくはジアミン（Ａ１）に加えて炭素原子数６～２２の分岐型飽和ジアミン、炭素原子数６～１６の分岐脂環式ジアミン、ノルボルナンジアミンから選ばれる少なくとも１種の（Ａ２）ジアミン化合物を含む（Ａ）ジアミン化合物、式（３）で表される（Ｂ１）アミノカルボン酸化合物及び式（４）で表される（Ｂ２）ラクタム化合物から選ばれる（Ｂ）ポリアミド形成性モノマー、及び式（２）で表される（Ｃ）ジカルボン酸化合物を重合して得られるポリエーテルアミドエラストマーである。

[0034] [成分Ａ]

成分Ａは、下記式（１）

[0035] [化11]



[0036] （式（１）中、 x は１～２０の整数、 y は４～５０の整数、及び z は１～２０の整数をそれぞれ表わす。）で表されるトリブロックポリエーテルジアミン化合物（成分Ａ１）を含む。

[0037] 式（１）で表される成分Ａ１（以下、ＸＹＸ型トリブロックポリエーテルジアミン化合物ともいう）としては

ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール等の両末端にプロピレンオキシドを付加することによりポリプロピレングリコールとした後、このポリプロ

ピレングリコールの末端にアンモニア等を反応させることによって製造されるポリエーテルジアミン等が挙げられる。

[0038] X Y X型トリブロックポリエーテルジアミン化合物において、ゴム弾性を始めとする本発明の製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマー（ポリエーテルアミドエラストマーともいう）の安定した特性を確保し、本発明の製造方法においてポリアミド成分との相容性を向上して強靱なポリエーテルアミドエラストマーを確保する観点から、

x及びzは、通常1～20であり、1～18であることが好ましく、1～16であることがより好ましく、1～14であることがさらに好ましく、1～12であることが特に好ましく、

yは、通常4～50であり、5～45であることが好ましく、6～40であることがより好ましく、7～35であることがさらに好ましく、8～30であることが特に好ましい。

[0039] X Y X型トリブロックポリエーテルジアミン化合物の具体例としては、

米国HUNTSMAN社製XTJ-533（式（1）において、xがおおよそ12、yがおおよそ11、zがおおよそ11）、

XTJ-536（式（1）において、xがおおよそ8.5、yがおおよそ17、zがおおよそ7.5）、

XTJ-542（式（1）において、xがおおよそ3、yがおおよそ9、zがおおよそ2）、

XTJ-559（式（1）において、xがおおよそ3、yがおおよそ14、zがおおよそ2）等が挙げられる。

[0040] また、X Y X型トリブロックポリエーテルジアミン化合物として、

XYX-1（式（1）において、xがおおよそ5、yがおおよそ14、zがおおよそ2）、

XYX-2（式（1）において、xがおおよそ3、yがおおよそ19、zがおおよそ2）等も用いることができる。

[0041] 成分Aは、本発明の製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマー

組成物の安定した透明性を確保する観点から、成分 A 1 に加えて、炭素原子数 6 ～ 22 の分岐型飽和ジアミン、炭素原子数 6 ～ 16 の分岐脂環式ジアミン及びノルボルナンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジアミン化合物（成分 A 2）をさらに含むことが好ましい。

[0042] また、好ましい態様で使用される（A 2）ジアミン化合物の炭素原子数 6 ～ 22 の分岐型飽和ジアミンとしては、例えば、2, 2, 4-トリメチルー 1, 6-ジアミノヘキサン、2, 4, 4-トリメチルー 1, 6-ジアミノヘキサン、2-メチルー 1, 5-ジアミノペンタン、2-メチルー 1, 8-ジアミノオクタン等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

[0043] 好ましい態様で使用される成分 A 2 の炭素原子数 6 ～ 16 の分岐脂環式ジアミンとしては、

例えば、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチルー 1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン（「イソホロンジアミン」ともいう。）等が挙げられる。また、これらのジアミンはシス体及びトランス体のいずれであっても良く、あるいはこれら異性体の混合物であっても良い。

これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

[0044] 好ましい態様で使用される成分 A 2 のノルボルナンジアミンとしては、

例えば、2, 5-ノルボナンジメチルアミン、2, 6-ノルボナンジメチルアミン等が挙げられる。

これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

[0045] また、ジアミン化合物（成分 A）としては、成分 A 1 及び成分 A 2 以外の他のジアミン化合物（成分 A 3）を含んでもよい。

[0046] 成分 A 3 としては、

1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、

1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、

ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、1, 3- / 1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン、m- / p-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0047] [成分B]

成分Bは、下記式(2)

[0048] [化12]



[0049] (式(2)中、 R^1 は炭化水素鎖を含む連結基を表す。)で表されるアミノカルボン酸化合物(成分B1)及び/又は下記式(3)

[0050] [化13]



[0051] (式(3)中、 R^2 は炭化水素鎖を含む連結基を表す。)で表されるラクタム化合物(成分B2)である。

[0052] 成分B1において、本発明の製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマー組成物の安定した強度、弾性率等の機械的物性を確保する観点から、 R^1 は、

炭素原子数2~20の脂肪族、脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数2~20のアルキレン基であることがより好ましく、

炭素原子数3~18の上記炭化水素基が好ましく、炭素原子数3~18の

アルキレン基であることがより好ましく、

炭素原子数4～15の上記炭化水素基が好ましく、炭素原子数4～15のアルキレン基であることがさらに好ましく、

炭素原子数10～15の上記炭化水素基が好ましく、炭素原子数10～15アルキレン基であることがさらに好ましい。

[0053] 成分B2において、本発明の製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマー組成物の安定した強度、弾性率等の機械的物性を確保する観点から、 R^2 は、

炭素原子数3～20の脂肪族、脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数3～20のアルキレン基であることが好ましく、

炭素原子数3～18の上記炭化水素基が好ましく、炭素原子数3～18のアルキレン基であることがより好ましく、

炭素原子数4～15の上記炭化水素基が好ましく、炭素原子数4～15のアルキレン基であることがさらに好ましく、

炭素原子数10～15の上記炭化水素基が好ましく、炭素原子数10～15のアルキレン基であることがさらに好ましい。

[0054] 成分B1としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等の炭素原子数5～20の脂肪族アミノカルボン酸等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0055] 成分B2としては、カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカラクタム、ドデカラクタム、2-ピロリドン等の炭素原子数5～20の脂肪族ラクタム等が挙げられる。

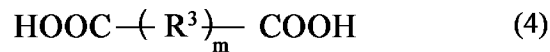
これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0056] [成分C]

成分Cは、下記式(4)

[0057]

[化14]



(式(4)中、 R^3 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 m は0又は1を表す。
)で表されるジカルボン酸化合物である。

[0058] 成分Cにおいて、本発明の製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマー組成物の安定したゴム弾性や柔軟性を確保する観点から、 R^3 は、

炭素原子数1～20の脂肪族、脂環族若しくは芳香族の炭化水素基又は炭素原子数1～20のアルキレン基であることが好ましく、

炭素原子数1～15の上記炭化水素基が好ましく、炭素原子数1～15のアルキレン基であることがより好ましく、

炭素原子数2～12の上記炭化水素基が好ましく、炭素原子数2～12のアルキレン基であることがさらに好ましく、

炭素原子数4～10の上記炭化水素基が好ましく、炭素原子数4～10のアルキレン基であることがさらに好ましい。また、 m は0又は1を示す。

[0059] 成分Cとしては、脂肪族、脂環式及び芳香族ジカルボン酸から選ばれる少なくとも一種のジカルボン酸又はこれらの誘導体が挙げられる。

[0060] 成分Cの具体例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の炭素原子数2～25の直鎖脂肪族ジカルボン酸、又は、トリグリセリドの分留により得られる不飽和脂肪酸を二量化した炭素原子数14～48の二量化脂肪族ジカルボン酸（ダイマー酸）及びこれらの水素添加物（水添ダイマー酸）等の脂肪族ジカルボン酸、1,3-／1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキサンメタン-4,4'-ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、及び、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-／2,6-／2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

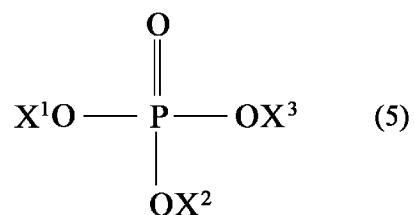
[0061] 成分Cは、上記脂肪族ジカルボン酸又は脂環式ジカルボン酸であることが好ましい。

成分Cとして、ダイマー酸及び水添ダイマー酸は、ユニケマ社製商品名「プリポール1004」、「プリポール1006」、「プリポール1009」、「プリポール1013」等を用いることができる。

[0062] [成分D]

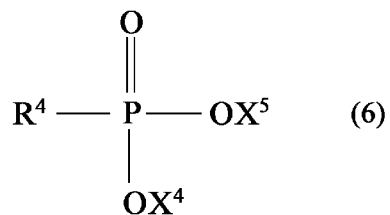
前記成分Dが、下記式(5)

[0063] [化15]



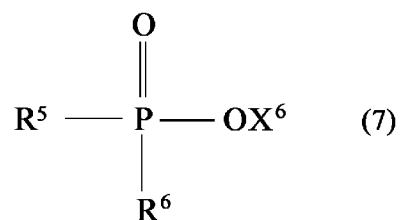
[0064] で表される化合物、下記式(6)

[0065] [化16]



[0066] で表される化合物、下記式(7)

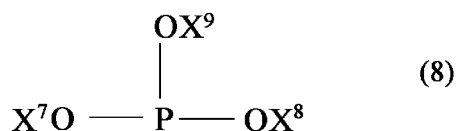
[0067] [化17]



[0068] で表される化合物、下記式(8)

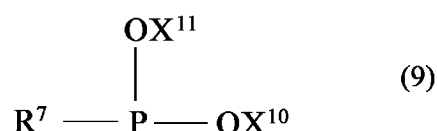
[0069]

[化18]



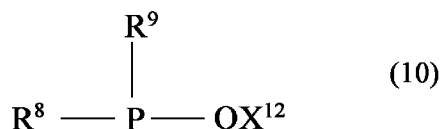
[0070] で表される化合物、下記式 (9)

[0071] [化19]



[0072] で表される化合物、及び下記式 (10)

[0073] [化20]



[0074] で表される化合物 (式 (5) ~ (10) 中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ は同一でも異なってもよく、水素原子、又はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^{12}$ は水素原子、又はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、金属元素は除く。) からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

[0075] [リン原子含有化合物]

成分 A、B 及び C をリン原子含有化合物の存在下で溶融重縮合して (態様 1)、又は成分 A、B 及び C を溶融重合後に得られた重合体をリン原子含有化合物の存在下で溶融混練して (態様 2) 得られるポリエーテルアミドエラストマーは、色調、耐熱変色性、透明性に優れ、かつ湿熱処理後の透明性の変化が少ない。

[0076] 式 (5) ~ (10) において、

$\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ 及び $\text{X}^1 \sim \text{X}^{12}$ のアルキル基としては、

炭素原子数 1 ~ 24 直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、例えば、

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、ヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、オクチル基、*sec*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、*sec*-ノニル基、デシル基、*sec*-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-ブチルオクチル基、2-ブチルデシル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルデシル基、2-ヘキシルドデシル基等が挙げられる。

[0077] 式(5)～(10)において、

$R^4 \sim R^9$ 及び $X^1 \sim X^{12}$ のシクロアルキル基としては、

炭素原子数3～20のシクロアルキル基であり、例えば、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、2-シクロペンチルエチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロヘキシルエチル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクチルメチル基、2-シクロオクチルエチル基等が挙げられる。

[0078] 式(5)～(10)において、

$R^4 \sim R^9$ 及び $X^1 \sim X^{12}$ のアリール基としては、

炭素原子数6～24のアリール基（全ての置換異性体を含む）であり、例えば、フェニル基、トルイル基、キシリル基、クメニル基、トリメチルフェニル基（メシチル基）、エチルフェニル基、エチルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、エチルジメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、プロピルフェニル基、プロピルメチルフェニル基、プロピルエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、トリプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、

デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、メチルナフチル基、アントラニル基、ベンジルフェニル基、クミルフェニル基、ビフェニル基、2, 4, 6-トリフェニルフェニル基等が挙げられる。

[0079] 式(5)～(10)において、

$R^4 \sim R^9$ 及び $X^1 \sim X^{12}$ のアラルキル基としては、

炭素原子数7～24のアラルキル基(全ての置換異性体を含む)であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ナフチルメチル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、メチルナフチルメチル基、フェニルベンジル基等が挙げられる。

[0080] 一般式(8)示される亜リン酸化合物は、水素イオン濃度等の影響により一般式(6)示されるホスホン酸化合物に互変異性化することがあり、また、

一般式(6)で示されるホスホン酸化合物も温度等の影響により一般式(8)で示される亜リン酸化合物に互変異性化することがある。

一般式(9)で示される亜ホスホン酸化合物は、水素イオン濃度等の影響により一般式(7)示されるホスフィン酸化合物に互変異性化することがあり、また、

一般式(7)で示されるホスフィン酸化合物も温度等の影響により一般式(9)で示される亜ホスホン酸化合物に互変異性化することがある。

[0081] 式(5)で表されるリン原子含有化合物は(D1)リン酸化合物であり、

[0082] リン酸、リン酸エステル、酸性リン酸エステルが挙げられる。

リン酸エステルとしては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホス

フェート、トリドデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、エチルジブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、トリス（ノニルフェニル）ホスフェート、エチルジブチルホスフェート、ベンジルジフェニルホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、（エチルフェニル）ジフェニルホスフェート、ジ（エチルフェニル）フェニルホスフェート、（プロピルフェニル）ジフェニルホスフェート、ジ（プロピルフェニル）フェニルホスフェート、（ブチルフェニル）ジフェニルホスフェート、ジ（ブチルフェニル）フェニルホスフェート、トリ（エチルフェニル）ホスフェート、トリ（プロピルフェニル）ホスフェート、トリ（ブチルフェニル）ホスフェート等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0083] 酸性リン酸エステルとしては、例えば、モノ又はジメチルアシッドホスフェート、モノ又はジエチルアシッドホスフェート、モノ又はジ n -プロピルアシッドホスフェート、モノ又はジイソプロピルアシッドホスフェート、モノ又はジブチルアシッドホスフェート、モノ又はジペンチルアシッドホスフェート、モノ又はジヘキシルアシッドホスフェート、モノ又はジヘプチルアシッドホスフェート、モノ又はジオクチルアシッドホスフェート、モノ又はジ（2-エチルヘキシル）アシッドホスフェート、モノ又はジノニルアシッドホスフェート、モノ又はジデシルアシッドホスフェート、モノ又はジウンデシルアシッドホスフェート、モノ又はジドデシルアシッドホスフェート、モノ又はジトリデシルアシッドホスフェート、モノ又はジテトラデシルアシッドホスフェート、モノ又はジペンタデシルアシッドホスフェート、モノ又はジヘキサデシルアシッドホスフェート、モノ又はジヘプタデシルアシッド

ホスフェート、モノ又はジオクタデシルアシッドホスフェート、モノ又はジオレイルアシッドホスフェート、モノ又はジフェニルアシッドホスフェート、モノ又はジシクロペンチルアシッドホスフェート、モノ又はジシクロヘキシルアシッドホスフェート、モノ又はジシクロオクチルアシッドホスフェート、モノ又はジフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0084] 式(6)で表されるリン原子含有化合物は(D2)ホスホン酸化合物であり、例えば、

ホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、2-エチルヘキシルホスホン酸、ノニルホスホン酸、デシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、トリデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、オレイルホスホン酸、フェニルホスホン酸、トリルホスホン酸、メチルホスホン酸メチル、メチルホスホン酸エチル、メチルホスホン酸ドデシル、メチルホスホン酸フェニル、フェニルホスホン酸メチル、フェニルホスホン酸エチル、フェニルホスホン酸ドデシル、フェニルホスホン酸フェニル、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸メチルフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ベンジルホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0085] 式(7)で表されるリン原子含有化合物は(D3)ホスフィン酸化合物であり、例えば、ホスフィン酸(次亜リン酸)、トリメチルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸エチル、ジメチルホスフィン酸プロピル、ジメチルホスフィン酸ブチル、ジメチルホスフィン酸ペンチル、ジメチルホスフィン酸ヘキシル、ジメチルホスフィン酸ヘプチル、ジメチルホスフィン酸オクチル、ジメチルホスフィン酸フェニル、ジメチルホスフィン酸トルイル、ジメチルホスフィン酸ナフチル、メチルフェニルホスフィン酸メチル、メチルフェニ

ルホスフィン酸エチル、ジエチルホスフィン酸メチル、トリエチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸プロピル、ジエチルホスフィン酸ブチル、ジエチルホスフィン酸ペンチル、ジエチルホスフィン酸ヘキシル、ジエチルホスフィン酸ヘプチル、ジエチルホスフィン酸オクチル、ジエチルホスフィン酸フェニル、ジエチルホスフィン酸トルイル、ジエチルホスフィン酸ナフチル、エチルメチルホスフィン酸メチル、エチルメチルホスフィン酸エチル、エチルメチルホスフィン酸プロピル、エチルプロピルホスフィン酸メチル、エチルプロピルホスフィン酸エチル、エチルプロピルホスフィン酸プロピル、エチルフェニルホスフィン酸メチル、エチルフェニルホスフィン酸エチル、ジプロピルホスフィン酸メチル、ジプロピルホスフィン酸エチル、トリプロピルホスフィン酸、ジプロピルホスフィン酸ブチル、ジプロピルホスフィン酸ペンチル、ジプロピルホスフィン酸ヘキシル、ジプロピルホスフィン酸ヘプチル、ジプロピルホスフィン酸オクチル、ジプロピルホスフィン酸フェニル、ジプロピルホスフィン酸トルイル、ジプロピルホスフィン酸ナフチル、トリブチルホスフィン酸、トリオクチルホスフィン酸、トリフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸シクロヘキシル、トリストリルホスフィン酸、トリシクロヘキシルホスフィン酸、ジシクロヘキシルホスフィン酸フェニル、トリベンジルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、メチルホスフィン酸メチル、メチルホスフィン酸エチル、メチルホスフィン酸ドデシル、メチルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸エチル、フェニルホスフィン酸ドデシル、フェニルホスフィン酸フェニル、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、ヘキシルホスフィン酸、オクチルホスフィン酸、ドデシルホスフィン酸、ヘキサデシルホスフィン酸、オクタデシルホスフィン酸、シクロヘキシルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、トルイルホスフィン酸、ベンジルホスフィン酸、フェネチルホスフィン酸等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0086] 式(8)で表されるリン原子含有化合物は(D4)亜リン酸化合物であり、

亜リン酸、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸モノ又はジエステル等が挙げられる。

[0087] 亜リン酸エステルとしては、例えば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリトリデシルホスファイト、トリヘキサデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、イソオクチルジフェニルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、フェニルジ-2-エチルヘキシルホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、デシルジフェニルホスファイト、デシルフェニルホスファイト、フェニルジドデシルホスファイト、ドデシルジフェニルホスファイト、トリデシルジフェニルホスファイト、デシルジオクチルホスファイト、ドデシルジオクチルホスファイト、ジ(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ドデシルホスファイト、ジ(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ジイソオクチルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)デシルホスファイト、(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ジシクロヘキシルホスファイト、ジイソデシルノニルフェニルホスファイト等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0088] 酸性亜リン酸エステルとしては、例えば、モノ又はジメチルヒドロジェ

ンホスファイト、モノ又はジエチルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジプロピルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジブチルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジペンチルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジヘキシルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジヘプチルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジオクチルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジー２－エチルヘキシルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジノニルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジデシルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジウンデシルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジドデシルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジヘキサデシルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジオクタデシルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジオレイルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジシクロヘキシルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジフェニルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジクレジルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジトルイルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジベンジルヒドロジェンホスファイト、モノ又はジフェネチルヒドロジェンホスファイト等が挙げられる。

これらは１種又は２種以上を用いることができる。

[0089] 式（９）で表されるリン原子含有化合物は（Ｄ５）亜ホスホン酸化合物であり、例えば、亜ホスホン酸、メチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸、ドデシル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸、メチル亜ホスホン酸モノメチル、メチル亜ホスホン酸モノエチル、メチル亜ホスホン酸モノドデシル、メチル亜ホスホン酸モノフェニル、エチル亜ホスホン酸モノメチル、エチル亜ホスホン酸モノエチル、エチル亜ホスホン酸モノドデシル、エチル亜ホスホン酸モノフェニル、フェニル亜ホスホン酸モノメチル、フェニル亜ホスホン酸モノエチル、フェニル亜ホスホン酸モノドデシル、フェニル亜ホスホン酸モノフェニル、トリメチル亜ホスホン酸、メチル亜ホスホン酸メチルエチル、メチル亜ホスホン酸ジエチル、メチル亜ホスホン酸ジプロピル、メチル亜ホスホン酸ジブチル、メチル亜ホスホン酸ジフェニル、エチル亜ホスホン酸ジメチル、トリエチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸ジプロピル、エ

チル亜ホスホン酸ジブチル、エチル亜ホスホン酸ジフェニル、プロピル亜ホスホン酸ジメチル、プロピル亜ホスホン酸ジエチル、トリプロピル亜ホスホン酸、プロピル亜ホスホン酸ジブチル、プロピル亜ホスホン酸ジフェニル、ブチル亜ホスホン酸ジメチル、ブチル亜ホスホン酸ジエチル、ブチル亜ホスホン酸ジプロピル、トリブチル亜ホスホン酸、ブチル亜ホスホン酸ジフェニル、フェニル亜ホスホン酸ジメチル、フェニル亜ホスホン酸メチルエチル、フェニル亜ホスホン酸ジエチル、フェニル亜ホスホン酸ジプロピル、フェニル亜ホスホン酸ジブチル、トリフェニル亜ホスホン酸等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0090] 式(10)で表されるリン原子含有化合物は(D6)亜ホスフィン酸化合物であり、例えば、

亜ホスフィン酸、メチル亜ホスフィン酸、エチル亜ホスフィン酸、ブチル亜ホスフィン酸、フェニル亜ホスフィン酸、メチル亜ホスフィン酸メチル、メチル亜ホスフィン酸エチル、メチル亜ホスフィン酸ブチル、メチル亜ホスフィン酸フェニル、エチル亜ホスフィン酸メチル、エチル亜ホスフィン酸エチル、エチル亜ホスフィン酸ブチル、エチル亜ホスフィン酸フェニル、ブチル亜ホスフィン酸メチル、ブチル亜ホスフィン酸エチル、ブチル亜ホスフィン酸ブチル、ブチル亜ホスフィン酸フェニル、フェニル亜ホスフィン酸メチル、フェニル亜ホスフィン酸エチル、フェニル亜ホスフィン酸ブチル、フェニル亜ホスフィン酸フェニル、ジメチル亜ホスフィン酸、メチルエチル亜ホスフィン酸、ジエチル亜ホスフィン酸、ジブチル亜ホスフィン酸、ジフェニル亜ホスフィン酸、トリメチル亜ホスフィン酸、トリエチル亜ホスフィン酸、トリブチル亜ホスフィン酸、トリフェニル亜ホスフィン酸、ジメチル亜ホスフィン酸エチル、ジメチル亜ホスフィン酸ブチル、ジメチル亜ホスフィン酸フェニル、ジエチル亜ホスフィン酸メチル、ジエチル亜ホスフィン酸ブチル、ジエチル亜ホスフィン酸フェニル、ジブチル亜ホスフィン酸メチル、ジブチル亜ホスフィン酸エチル、ジブチル亜ホスフィン酸フェニル、ジフェニル亜ホスフィン酸メチル、ジフェニル亜ホスフィン酸エチル、ジフェニル亜

ホスフィン酸ブチル等が挙げられる。

これらは１種又は２種以上を用いることができる。

[0091] 成分Dの中でも、触媒活性が高く低着色性のため、

式（５）で表される（D１）リン酸化合物、式（７）で表される（D３）ホスフィン酸化合物、及び式（８）で表される（D４）亜リン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、

リン酸、亜リン酸、及び次亜リン酸からなる群より選ばれる少なくとも１種であることがより好ましい。

また、成分Dは、ポリアミドの重合触媒として一般的に使用されるリン酸、亜リン酸又は次亜リン酸と周期律表第１族金属等とからなる金属塩であるリン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類は除かれる。

[0092] [成分A、B、C及びDの仕込割合]

本発明の製造方法において、成分A、B及びCの仕込み割合は、得られるポリエーテルアミドエラストマーのポリアミド成分の結晶性を向上し、得られるポリエーテルアミドエラストマーの強度、弾性率等の機械的物性を確保し、ゴム弾性や柔軟性等のエラストマーとしての機能、性能を安定に発現させる観点から、

全成分、即ち、成分A、B及びCの合計１００質量％に対して、

成分Bが

１０～９５質量％であることが好ましく、

１５～９０質量％であることがより好ましく、

１５～８５質量％であることがさらに好ましく、

１５～８０質量％であることがさらに好ましく、

成分A及び成分Cの合計が

５～９０質量％であることが好ましく、

１０～８５質量％であることがより好ましく、

１５～８５質量％であることがさらに好ましく、

２０～８５質量％であることがさらに好ましい。

成分A及び成分Cは、成分Aのアミノ基（その他のジアミン化合物を含有するときはそのアミノ基も含む）と成分Cのカルボキシル基がほぼ等モルになるように仕込むことが好ましく、

成分Aのアミノ基（その他のジアミン化合物を含有するときはそのアミノ基も含む）と成分Cのカルボキシル基のモル比が、

4 5 / 5 5 ~ 5 5 / 4 5 であることが好ましく、

4 7 / 5 3 ~ 5 3 / 4 7 であることがより好ましく、

4 9 / 5 1 ~ 5 1 / 4 9 であることがさらに好ましく、

5 0 / 5 0 であることがさらに好ましい。

[0093] 本発明の製造方法において、得られるポリエーテルアミドエラストマーにおいて、成分A、B及びCに含まれる、即ち、成分A、B及びCに由来する末端のカルボン酸又はカルボキシル基と、末端のアミノ基とがほぼ等モルになるような割合になることが好ましいことから、成分A、B及びCのカルボン酸又はカルボキシル基と、末端のアミノ基とがほぼ等モルになるような割合で仕込むことが好ましい。

[0094] 溶融縮重合する際の成分A 1 の割合は、本発明の製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマー組成物の安定したゴム弾性や柔軟性等のエラストマーとしての機能、性能を確保する観点から、

成分A 1 0 0 質量%中、5 0 ~ 1 0 0 質量%が好ましく、8 0 ~ 1 0 0 質量%がより好ましく、9 0 ~ 1 0 0 質量%がさらに好ましく、

溶融縮重合する際、成分A 2 をさらに含む場合、その割合は、本発明の製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマー組成物の安定した透明性を確保する観点から、成分A、B及びCの合計1 0 0 質量部に対して、0 . 5 ~ 1 0 質量%であることが好ましく、1 ~ 5 質量%であることがより好ましい。

[0095] 態様1においてポリエーテルアミドエラストマーの重縮合系又は混鍊系内に添加する成分Dの配合量、又は、態様2においてポリエーテルアミドエラストマーの溶融混鍊系内に添加する成分Dの配合量は、

重合中又は混錬中のポリアミドの着色を抑制し、重合促進効果を向上して、初期の色調や耐熱変色性を安定に確保し、

添加剤量を抑え、製造コストを抑制し、

ポリエーテルアミドエラストマーのゲル化反応を抑制し、

成分Dに起因すると考えられるフィッシュアイの成形品中への混入を抑制して、

ポリエーテルアミドエラストマーである成形品の安定した外観を確保し、

成形時のフィルター詰まりの発生頻度を抑制して安定した生産性を確保し、さらに、

成形品の安定した透明性と湿熱処理後の安定した透明性を確保する観点から、

成分A、B及びCの合計100質量部に対して、又は、ポリエーテルアミドエラストマー100質量部に対して、リン原子として

0.005～0.3質量部であり、

0.01～0.2質量部であることが好ましく、

0.03～0.15質量部であることがより好ましい。

また、同様の観点から、成分A、B及びCの合計100質量部に対して、又は、ポリエーテルアミドエラストマー100質量部に対して、成分Dは、

好ましくは、0.005～4.5質量部であり、

より好ましくは、0.01～3.0質量部であり、

更に好ましくは、0.03～1.5質量部である。

[0096] [ポリエーテルアミドエラストマーのその他の製造条件]

本発明の製造方法は、(A1)トリブロックポリエーテルジアミン化合物を含む(A)ジアミン化合物と、(B1)アミノカルボン酸化合物及び(B2)ラクタム化合物から選ばれる(B)ポリアミド形成性モノマーと、(C)ジカルボン酸化合物を含む成分を、(D1)リン酸化合物、(D2)ホスホン酸化合物、(D3)ホスフィン酸化合物、(D4)亜リン酸化合物、(D5)亜ホスホン酸化合物、及び(D6)亜ホスフィン酸化合物からなる群

より選ばれる少なくとも１種の（Ｄ）リン原子含有化合物の存在下で溶融重合縮合するポリアミドエラストマーの製造方法である。

[0097] 成分Ｄの反応系（態様１）又は混錬系（態様２）への添加時期は、縮重合反応の開始前及び反応途中、又は、混錬開始前及び混錬途中の任意でよく、成分Ｄの反応系又は混錬系外への飛散が比較的少ないこと、及び重合時間又は混錬時間が比較的短くなることから、縮重合反応開始直前から重合反応が進行して反応物の相対粘度が１．２に達するまでの間、又は、混錬開始直前から混錬溶融物の相対粘度が１．２に達するまでの間に添加することが好ましい。成分Ｄは、水等の液体に分散させたスラリーや溶解した溶液等の形態で反応系又は混錬系へ添加してもよい。

[0098] 一例を挙げると、成分Ａ、Ｂ、Ｃ及びＤの４成分を同時に、加圧及び／又は常圧下で溶融重合し、必要に応じてさらに減圧下で溶融重合する工程からなる方法を用いることができる。なお、成分Ｂと成分Ｃの２成分を先に重合させ、ついで、成分Ｄとともに、成分Ａとを重合させる方法も利用できる。

[0099] 本発明の製造方法において、重合温度は、重合反応を良好に進行し、熱分解が抑制して、安定して良好な物性のポリマーを得る観点から、１５０～３００℃であることが好ましく、１６０～２８０℃であることがより好ましく、１８０～２５０℃であることがさらに好ましい。

[0100] 成分Ｂとしてアミノカルボン酸を使用する場合、常圧溶融重合又は常圧溶融重合とそれに続く減圧溶融重合での工程からなる方法で製造することができる。

一方、成分Ｂとしてラクタムを用いる場合には、適量の水を共存させ、通常０．１～５ＭＰａの加圧下での溶融重合とそれに続く常圧溶融重合及び／又は減圧溶融重合からなる方法で製造することができる。

[0101] 本発明の製造方法では、分子量の上昇を安定に確保し、熱分解による着色等を抑制して安定して所望の物性を有するポリエーテルアミドエラストマーを得る観点から、重合時間が通常０．５～２０時間で製造することができる。

[0102] 本発明の製造方法では、回分式でも、連続式でも実施することができ、また、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置等を単独であるいは適宜組み合わせる用いることができる。

[0103] 本発明の製造法で得られるポリエーテルアミドエラストマーの相対粘度 (η_r) (0.5 質量/容量%メタクレゾール溶液、25℃) は、本発明の製造法で得られるポリエーテルアミドエラストマーの安定な機械的特性を確保し、本発明の製造法で長時間を要することなくポリエーテルアミドエラストマーを得る観点から、1.2～3.5であることが好ましい。

[0104] [本発明の製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマー]

本発明の製造方法によって得られるポリエーテルアミドエラストマーは、本発明の製造方法において添加された成分Dが混合されている。以下、本発明の製造方法によって得られるポリエーテルアミドエラストマーとは、成分Dが混合されている状態をいい、本発明の製造方法によって得られるポリエーテルアミドエラストマー混合物又はポリエーテルアミドエラストマー混合物ともいう。

[0105] さらに、本発明の製造方法によって得られるポリエーテルアミドエラストマーは、

成分A由来の単位、成分B由来の単位及び成分C由来の単位から構成される重合体が含まれ、

成分A由来の単位、成分B由来の単位及び成分C由来の単位の合計100質量%に対して、成分B由来の単位が、

10～95質量%であることが好ましく、

15～90質量%であることがより好ましく、

15～85質量%であることがさらに好ましく、

15～80質量%であることがさらに好ましく、

成分A由来の単位及び成分C由来の単位の合計が、

5～90質量%であることが好ましく、

10～85質量%であることがより好ましく、

15～85質量%であることがさらに好ましく、

20～85質量%であることがさらに好ましく、

成分A由来の単位及び成分C由来の単位は、成分A由来のアミノ残基（その他のジアミン化合物を含有するときはそのアミノ基も含む）と成分C由来のカルボキシル残基がほぼ等モルであることが好ましい。

[0106] さらに、本発明の製造方法によって得られるポリエーテルアミドエラストマーに混合されている成分Dは、ポリエーテルアミドエラストマー中の成分A由来の単位、成分B由来の単位及び成分C由来の単位から構成される重合体100質量部に対して、

0.005～0.3質量部であることが好ましく、

0.01～0.2質量部であることがより好ましく、

0.03～0.15質量部であることがさらに好ましい。

[0107] ポリエーテルアミドエラストマー中の成分A由来の単位、成分B由来の単位及び成分C由来の単位の定性と定量は、加水分解によってモノマーとした後、液クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーIR、 $^1\text{H-NMR}$ 等一般的に高分子の評価に用いられる方法によって測定することができる。

ポリエーテルアミドエラストマー中の成分A由来の単位、成分B由来の単位及び成分C由来の単位の定性と定量は、加水分解によってモノマーとした後、液クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーIR、 $^1\text{H-NMR}$ 等一般的に高分子の評価に用いられる方法によって測定することができる。

加水分解による組成分析の方法の一例を説明する。

酸として、ポリアミドを選択的に加水分解できる臭化水素酸、塩酸等を用いる。

酸の使用量は、ポリエーテルアミドエラストマー混合物0.1gに対して、50～100mlである。

より早く加水分解を促進するため、ポリエーテルアミドエラストマー混合物は、例えば凍結粉碎により粉碎してパウダー状で用いる。

加水分解時の温度は、100～130℃である。

加水分解した後、濾過又は遠心分離により不溶物を酸溶液から分離する。

分離した溶液を評価する方法として高速液体クロマトグラフ分析（HPLC）やガスクロマトグラフ／質量分析（GC／MS）等を用いることができる。

例えばGC／MSの場合であれば、分析機器を島津製作所製GCMS－QP5050A型にて、

カラムをUltra ALLOY＋－1（MS／HT）（0.25φ×15m、0.15μm）を用い、

120－390℃（12℃／min hold）のカラム温度で、

注入口温度340℃、インターフェース温度340℃においてキャリアーガスHe 2.0ml／minで導入し、

イオン化法（EI法70eV）、測定範囲20－900、注入法スプリット法1：8、注入量1μlにて測定できる。

[0108] 本発明の製造方法によって得られるポリエーテルアミドエラストマーは、その特性が阻害されない範囲で、耐熱剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、スリップ剤、結晶核剤、粘着性付与剤、シール性改良剤、防曇剤、離型剤、可塑剤、顔料、染料、香料、難燃剤、補強材等を添加してポリエーテルアミドエラストマー組成物とすることができる。

[0109] 本発明の製造方法によって得られるポリエーテルアミドエラストマーは、ポリエーテルアミドエラストマーを除くポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン系樹脂、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ABS）等の熱可塑性樹脂との相溶性が良く、これらの熱可塑性樹脂とブレンドすることにより、これらの樹脂の成形性、耐衝撃性、弾性及び柔軟性等を改良したポリエーテルアミドエラストマー組成物とすることができる。

[0110] 本発明の製造方法によって得られるポリエーテルアミドエラストマーは、ポリアミドエラストマーが本来有する性質を保持したまま、色調、耐熱変色性、透明性に優れ、かつ湿熱処理後の透明性の変化が少ない。

さらにポリエーテルアミドエラストマー製造時の重合促進効果を維持し、

所望の重合度を有するポリマーを生産性良好に得ることが可能である。

[0111] 本発明の製造方法によって得られるポリエーテルアミドエラストマーは、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧空成形等の公知の成形方法により成形物を得ることができる。得られた成形品は、例えば、自動車部品、電気及び電子部品、工業部品、スポーツ用品、メディカル用品等に好ましく使用される。

[0112] 自動車部品としては、等速ジョイントブーツ、ラックアンドオピニオンブーツ、サスペンションブーツ等のブーツ類、ボールジョイントシール、安全ベルト部品、バンパーフェイス、エンブレム、モール、インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップ、ハンドル、エアバッグカバー等、電気及び電子部品としては、電線被覆材、光ファイバー被覆材、ギア、ラバースイッチ、メンブレンスイッチ、タクトスイッチ、スイッチケース、時計バンド、掃除機バンパー、リモコンスイッチ、オフィスオートメーション（OA）機器のキートップ、消音ギア等、工業部品としては、油圧ホース、コイルチューブ、シール材、ギア、カム、軸受、ベアリングパッキング、ガスケット、パッキン、Oリング、コンベアベルト、Vベルト、ロール、防振制振材料、ショックアブソーバー、カップリング、ダイヤフラム、ファスナー、バルブ、ジョイント、グリップ、キャスターローラー、クリップ、等、スポーツ用品としては、ゴルフ、野球、サッカー、陸上競技等のスポーツシューズ底、スキー靴球技用ボール等、意匠性や装飾性を要する部品としては、サングラス、メガネ等、メディカル用品としては、メディカルチューブ、輸血パック、カテーテル等が挙げられる。また、その他、弾性繊維、弾性シート、チューブ、ホース、パイプ、ロッド、フィルム、シート、ブラシ類、魚網、ネット、複合シート、ホットメルト接着剤、他の樹脂とのアロイ用素材等が挙げられる。

実施例

[0113] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの

実施例に限定されるものではない。

[物性測定、成形、評価方法]

物性測定、成形、評価は次のようにして行った。

[0114] 1) 相対粘度 (η_r)

試薬特級品のm-クレゾールを溶媒として、 5 g/dm^3 の濃度で、オストワルド粘度計を用いて 25°C で測定した。

[0115] 2) 末端カルボキシル基濃度

重合物約 1 g に 40 mL のベンジルアルコールを加え、窒素ガス雰囲気中で加熱溶解し、得られた試料溶液に指示薬としてフェノールフタレインを加えて、 $\text{N}/20$ 水酸化カリウム-エタノール溶液で滴定した。

[0116] 3) 末端アミノ基濃度

重合物約 1 g を 40 mL のフェノール/メタノール混合溶媒（容量比： $9/1$ ）に溶解し、得られた試料溶液に指示薬としてチモールブルーを加えて、 $\text{N}/20$ 塩酸で滴定した。

[0117] 4) リン原子濃度の分析

試料を炭酸ソーダ共存下において乾式灰化分解するか、硫酸・硝酸・過塩素酸系又は硫酸・過酸化水素水系において湿式分解し、リンを正リン酸とした。次いで、 1 mol/L 硫酸溶液中においてモリブデン酸塩を反応させて、リンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生ずるヘテロポリ青の 830 nm の吸光度を吸光度計（（株）日立製作所製、U-3000）で測定して比色定量した。

[0118] 5) ナトリウム原子濃度の分析

試料を白金ルツボにて、灰化分解し、 6 mol/L 塩酸を加えて蒸発乾固した。 1.2 mol/L 塩酸で溶解し、その溶液を原子吸光光度計（（株）島津製作所製、AA-660）で定量した。

[0119] 6) 機械的物性

以下に示す（1）～（3）の測定は、下記の試験片を射出成形により成形し、これを用いて行った。

(1) 引張降伏強さ及び引張破壊ひずみ：厚み4 mmの試験片を用いて、ISO 527-1, 2に準拠し、23℃で測定した。

(2) 曲げ試験（曲げ強さ及び曲げ弾性率）：厚み4 mmの試験片を用いて、ISO 178に準拠し、23℃で測定した。

(3) シャルピー衝撃強度（ノッチ付）：ノッチ入り厚み4 mmの試験片を用いてISO 179-1 e A（エッジワイズ衝撃試験）に準拠し、23℃及び-40℃で測定した。

[0120] 7) ヘイズ（曇り度）

射出成形により成形した25 mm×60 mm×厚さ2 mmのシートを用いて、JIS K-7105に準拠し、直読式ヘイズコンピューター（スガ試験機（株）製、HGM-2DP）を用いて測定した。

[0121] 8) 熱水処理後の透明性

射出成形により成形した25 mm×60 mm×厚さ2 mmのシートを80℃の熱水中に浸漬し、24時間保持した。その後、サンプルを取り出し、上記7) ヘイズ（曇り度）と同様の方法にて、熱水処理後サンプルのヘイズを測定し、初期ヘイズとの差からヘイズの変化値を求め、熱水処理後の透明性を評価した。ヘイズの変化値が12%以下の場合、熱水処理後の透明性に優れていると判断した。

[0122] 9) 色調

得られたペレットを、カラーコンピューター（スガ試験機（株）製、SM-5-1S-2B）を使用して、黄色度YIを測定した。

[0123] 10) 耐熱変色性

得られたペレットを100℃のオーブンにセットし、24時間保持した。その後、ペレットを取り出し上記9) 色調と同様の方法にて、熱処理後ペレットの黄色度YIを測定し、初期黄色度YIとの差から黄色度の変化値（ ΔYI ）を求め、熱処理後の耐変色性を評価した。 ΔYI が10.0以下の場合、熱処理後の耐熱変色性に優れていると判断した。

[0124] [使用した原材料]

(成分D) リン原子含有化合物

(D-1) 亜リン酸 (太平化学産業 (株) 製)

(D-2) 次亜リン酸 (太平化学産業 (株) 製)

(D-3) リン酸 (太平化学産業 (株) 製)

(D-4) 次亜リン酸ナトリウム (太平化学産業 (株) 製)

(D-5) 亜リン酸ナトリウム (太平化学産業 (株) 製)

[0125] [実施例1]

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、圧力調整装置及びポリマー取り出し口を備えた70リットルの圧力容器に、

12-アミノドデカン酸 (宇部興産 (株) 製) 9.000 kg、

アジピン酸 (旭化成 (株) 製) 0.747 kg、

XYX型のトリブロックポリエーテルジアミン (HUNTSMAN社製: XTJ-542、アミン価: 1.96 meq/g) 3.564 kg、

イソホロンジアミン (エボニック社製: VESTAMIN IPD) 0.274 kg、

(D-1) 亜リン酸 20.4 g 及び耐熱剤 (吉富製薬 (株) 製: トミノックス917) 40.8 g を仕込んだ。

容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを186リットル/時間で供給しながら、容器内の圧力を0.05 MPaに調整しながら3.5時間かけて室温から230℃まで昇温し、さらに容器内の圧力を0.05 MPaに調整しながら230℃にて重合を行った。

攪拌動力のアンペア値を経時記録し、重合終点は、攪拌動力のアンペア値が4.75 A (アンペア) に到達した時点とした。

重合終了後、攪拌を停止し、ポリマー取り出し口から溶融状態の無色透明の重合体を紐状に抜き出し、水冷した後、ペレタイズしてペレットを得た。

[0126] [実施例2]

実施例1において、

12-アミノドデカン酸 (宇部興産 (株) 製) 9.510 kg、

アジピン酸（旭化成（株）製）0.511kg、
XYX型のトリブロックポリエーテルジアミン（HUNTSMAN社製：
XTJ-542、アミン価：1.96meq/g）3.565kgに変え、
イソホロンジアミンを使用しない以外は、実施例1と同様の方法にてポリ
エーテルアミドエラストマーを得た。

[0127] [実施例3～4]

実施例1において、(D-1)の添加量を表1に示す割合に変更した以外
は、実施例1と同様の方法にてポリエーテルアミドエラストマーを得た。

[0128] [実施例5]

実施例1において、(D-1)を(D-2)とし、表1に示す割合に変更
した以外は、実施例1と同様の方法にてポリエーテルアミドエラストマーを
得た。

[0129] [実施例6]

実施例1において、(D-1)を(D-3)とし、表1に示す割合に変更
した以外は、実施例1と同様の方法にてポリエーテルアミドエラストマーを
得た。

[0130] [比較例1]

実施例1において、(D-1)を使用しない以外は、実施例1と同様の方
法にてポリエーテルアミドエラストマーを得た。

[0131] [比較例2～3]

実施例1において、(D-1)の添加量を表1に示す割合に変更した以外
は、実施例1と同様の方法にてポリエーテルアミドエラストマーを得た。

[0132] [比較例4]

実施例1において、(D-1)を(D-4)に変更した以外は、実施例1
と同様の方法にてポリエーテルアミドエラストマーを得た。

[0133] [比較例5]

実施例1において、(D-1)を(D-5)に変更した以外は、実施例1
と同様の方法にてポリエーテルアミドエラストマーを得た。

[0134] 各実施例及び比較例で得たポリエーテルアミドエラストマーについて、重縮合反応に要した時間（重合時間）、当該ポリマーの相対粘度、末端カルボキシル基濃度、末端アミノ基濃度、リン原子濃度、ナトリウム原子濃度の分析結果及び上記評価を行った結果を表 1 に示す。

[0135]

[表1]

(D)リン原子含有化合物	種類	配合量	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
			D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	-	D-1	D-1	D-4	D-5
重合時間		質量部	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	-	0.005	1	0.15	0.3
相対粘度		min	255	250	270	240	250	260	1050	940	400	300	320
末端カルボキシ基濃度		-	1.95	1.97	1.93	1.92	1.93	1.95	1.89	1.90	1.94	1.93	1.93
末端アミノ基濃度		μeq/g	63	56	46	85	48	80	35	36	134	43	45
リン原子濃度		μeq/g	10	14	15	5	11	9	30	29	2	28	21
ナトリウム原子濃度		質量部	0.0790	0.0798	0.0382	0.113	0.0923	0.0623	<0.001	0.002	0.3780	0.0455	0.0428
引張強度		質量部	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.0352	0.0336
引張破断ひずみ		MPa	14	17	15	14	14	14	13	13	13	14	14
曲げ強度		%	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300
曲げ弾性率		MPa	11	14	12	12	12	12	11	11	11	11	11
シャルピー衝撃強度 (ノッチ付)	23 °C	MPa	215	285	215	220	220	220	215	215	225	215	220
	- 40 °C	kJ/m ²	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
ハーズ (厚さ2 mm)		kJ/m ²	16	11	18	15	16	16	13	14	10	11	10
熱水処理後のハーズ (厚さ2 mm)変化値		%	23.1	64.0	20.1	25.6	28.2	20.1	12.2	15.3	35.5	32.8	35.4
初期黄色度 (YI)		%	8.4	4.9	9.0	9.6	10.8	9.0	6.4	8.1	13.7	46.9	50.2
熱処理後の黄色度変化値 (ΔYI)		-	-3.8	-1.5	-2.8	-4.0	-3.8	-3.2	40	21	-4.2	-2.1	-1.5
		-	2.5	2.2	3.2	2.7	4.2	4.8	39	29	2.6	3.6	4.5

[0136] 表1 から明らかなように、

成分Dを使用しない比較例1は重合完了までに多大の時間を要し、初期の色調や熱処理後の変色度が大きく、耐熱変色性に劣っていた。

成分Dの配合量が規定範囲未満である比較例2は重合完了までに多大の時間を要し、初期の色調や熱処理後の変色度が大きく、耐熱変色性に劣っていた。

また、成分Dの配合量が規定範囲を超える比較例3は、末端基のバランスが崩れることから、重合時間が長く、熱水処理後の透明性に劣っていた。

本発明の規定以外の成分Dを使用した比較例4、5は、熱水処理後の透明性に劣っていた。

一方、実施例1から6の本発明に規定されているポリエーテルアミドエラストマーは、ポリアミドエラストマーが本来有する性質を保持したまま、色調、耐熱変色性、透明性に優れ、かつ湿熱処理後の透明性の変化が少なく、重合促進効果も十分であることは明らかである。

請求の範囲

[請求項1]

ジアミン化合物（成分A）と、ポリアミド形成性モノマー（成分B）と、ジカルボン酸化合物（成分C）とを溶融重縮合する工程を有するポリエーテルアミドエラストマーの製造方法であって、

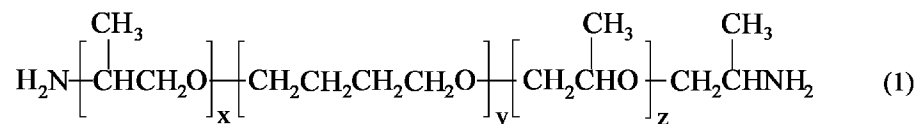
前記工程の前、中、又は後にリン原子含有化合物（成分D）が添加され、

前記工程の前又は中で前記成分Dが添加される場合は、前記成分Dの存在下で、前記溶融重縮合がなされ、

前記工程の後に前記成分Dが添加される場合は、前記工程で溶融重縮合して得た重合体が、前記成分Dの存在下で、前記溶融混練がなされ、

前記成分Aが、下記式（1）

[化21]



（式（1）中、 x は1～20の整数、 y は4～50の整数、及び z は1～20の整数をそれぞれ表わす。）で表されるトリブロックポリエーテルジアミン化合物（成分A1）を含み、

前記成分Bが、下記式（2）

[化22]



（式（2）中、 R^1 は炭化水素鎖を含む連結基を表す。）で表されるアミノカルボン酸化合物（成分B1）及び／又は下記式（3）

[化23]

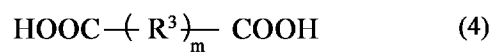


（式（3）中、 R^2 は炭化水素鎖を含む連結基を表す。）で表される

ラクタム化合物（成分 B 2）であり、

前記成分 C が、下記式（4）

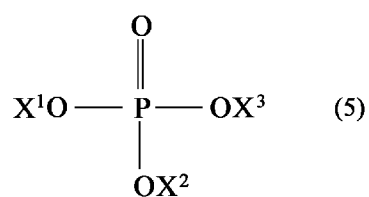
[化24]



（式（4）中、 R^3 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 m は0又は1を表す。）で表される化合物であり、

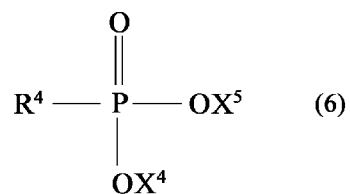
前記成分 D が、下記式（5）

[化25]



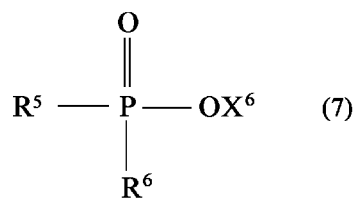
で表される化合物、下記式（6）

[化26]



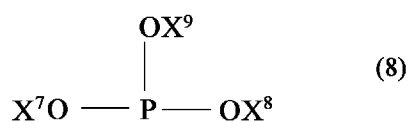
で表される化合物、下記式（7）

[化27]



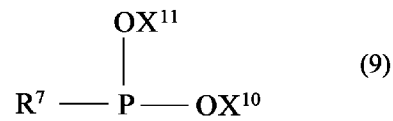
で表される化合物、下記式（8）

[化28]



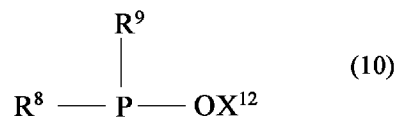
で表される化合物、下記式（９）

[化29]



で表される化合物、及び下記式（１０）

[化30]



で表される化合物（式（５）～（１０）中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ は同一でも異なってもよく、水素原子、又はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^{12}$ は水素原子、又はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、金属元素は除く。）からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であり、

前記ポリエーテルアミドエラストマー１００質量部に対して、

前記リン原子が０．００５～０．３質量部であることを特徴とするポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項２] 前記工程１において、前記成分Ａ、Ｂ及びＣの合計１００質量％に対して、

前記成分Ｂの割合が１０～９５質量％である請求項１記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項３] 前記工程１において、前記成分Ａ、Ｂ及びＣの合計１００質量％に対して、

前記成分Ｂの割合が１５～８０質量％、

前記成分Ａ及びＣの合計の割合が２０～８５質量％である請求項１又は２記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項４] 前記式（２）の R^1 が、炭素原子数２～２０のアルキレン基を含む請求項１～３のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製

造方法。

[請求項5] 前記式(3)の R^2 が、炭素原子数が2～20のアルキレン基を含む請求項1～4のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項6] 前記式(1)の x が2～6、 y が6～12、そして z が1～5である請求項1～5のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項7] 前記式(1)の x が2～10、 y が13～28、そして z が1～9である請求項1～5のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項8] 前記成分Aが、炭素原子数6～22の分岐型飽和ジアミン、炭素原子数6～16の分岐脂環式ジアミン及びノルボルナンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミン化合物(成分A2)をさらに含む請求項1～7のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項9] 前記成分A、B及びCの合計100質量%に対して、
前記成分A2の割合が0.5～10質量%である請求項8記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項10] 前記炭素原子数6～22の分岐型飽和ジアミンが、2,2,4-トリメチル-1,6-ジアミノヘキサン、2,4,4-トリメチル-1,6-ジアミノヘキサン、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-1,8-ジアミノオクタン又はこれらの混合物から選ばれるジアミンである請求項8又は9記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項11] 前記炭素原子数6～16の分岐脂環式ジアミンが、5-アミノ-2,2,4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1,3,3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン又はこれらの混合物から選ばれるジアミンであることを特徴とする請求項8～1

0のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項12] 前記ノルボルナンジアミンが、2, 5-ノルボルナンジメチルアミン、2, 6-ノルボルナンジメチルアミン又はこれらの混合物から選ばれるジアミンであることを特徴とする請求項8～11のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項13] 前記成分Cが、脂肪族ジカルボン酸又は脂環式ジカルボン酸である請求項1～12いずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項14] 前記式(4)のmが1で、 R^3 が炭素原子数1～20のアルキレン基である請求項1～13のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項15] 前記成分Dがリン酸、亜リン酸、及び次亜リン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～14のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法。

[請求項16] 請求項1～15のいずれか記載のポリエーテルアミドエラストマーの製造方法で得られるポリエーテルアミドエラストマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/40 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G69/40

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-161964 A (Ube Industries, Ltd.), 10 June 2004 (10.06.2004), claims; paragraph [0069] & US 2003/0144462 A1 & EP 1314750 A1 & DE 60211281 D	1-16
Y	JP 61-289119 A (Toray Industries, Inc.), 19 December 1986 (19.12.1986), claims; example 1 (Family: none)	1-16
Y	JP 2004-518006 A (Arizona Chemical Co.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; example 1 & US 2003/0065084 A1 & EP 1616896 A1 & WO 2002/059181 A2 & WO 2003/095524 A1 & DE 60206879 D	1-16

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 January, 2012 (04.01.12)

Date of mailing of the international search report

07 February, 2012 (07.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-520835 A (Arizona Chemical Co.), 14 September 2006 (14.09.2006), claims; example 1 & US 2004/0186263 A1 & US 2006/0052576 A1 & US 2007/0244294 A1 & US 2009/0076175 A1 & US 2009/0082460 A1 & US 2010/0063165 A1 & US 2010/0166691 A1 & EP 1606334 A1 & WO 2004/083280 A1 & CN 1761696 A	1-16
Y	JP 60-20929 A (Rhone-Poulenc Specialites Chimiques), 02 February 1985 (02.02.1985), claims & US 4581440 A & EP 130927 A1 & DE 3465319 D	1-16
Y	JP 9-118750 A (Akzo Nobel N.V.), 06 May 1997 (06.05.1997), claims; paragraph [0025] & US 5744570 A & US 5989697 A & EP 761715 A1 & DE 69630565 D	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G69/40 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G69/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-161964 A (宇部興産株式会社) 2004.06.10, 特許請求の範囲、[0069] & US 2003/0144462 A1 & EP 1314750 A1 & DE 60211281 D	1 - 1 6
Y	JP 61-289119 A (東レ株式会社) 1986.12.19, 特許請求の範囲、実施例 1 (ファミリーなし)	1 - 1 6
Y	JP 2004-518006 A (アリゾナ ケミカル カンパニー) 2004.06.17, 特許請求の範囲、例 1 & US 2003/0065084 A1 & EP 1616896 A1 & WO 2002/059181 A2 & WO 2003/095524 A1 & DE 60206879 D	1 - 1 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4 J

9 2 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-520835 A (アリゾナ・ケミカル・カンパニー) 2006.09.14, 特許請求の範囲、実施例 1 & US 2004/0186263 A1 & US 2006/0052576 A1 & US 2007/0244294 A1 & US 2009/0076175 A1 & US 2009/0082460 A1 & US 2010/0063165 A1 & US 2010/0166691 A1 & EP 1606334 A1 & WO 2004/083280 A1 & CN 1761696 A	1 - 1 6
Y	JP 60-20929 A (ローヌープラン・スペシアリテ・シミーク) 1985.02.02, 特許請求の範囲 & US 4581440 A & EP 130927 A1 & DE 3465319 D	1 - 1 6
Y	JP 9-118750 A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャップ) 1997.05.06, 特許請求の範囲、[0025] & US 5744570 A & US 5989697 A & EP 761715 A1 & DE 69630565 D	1 - 1 6