

(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9月27日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/128161 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/02 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01) F16J 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056622
- (22) 国際出願日: 2012年3月15日(15.03.2012)
- (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 2011-060253 2011年3月18日(18.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 河村 日紀(KAWAMURA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP). 宮地 英孝(MIYAJI, Hidetaka) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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: POLYESTER BLOCK COPOLYMER COMPOSITION FOR FLEXIBLE BOOTS

(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) Abstract: The present invention can provide flexible boots using a polyester block copolymer composition that demonstrates good flexural fatigue resistance when used in a high temperature environment which could not be resolved by conventional methods, wherein the polyester block copolymer composition for flexible boots is a composition containing 0.05 to 1.0 mass parts of a poly-functional epoxy compound per 100 mass parts of a polyester block copolymer having a polybutylene naphthalate component as a hard segment and a polyoxytetramethylene glycol component as a soft segment, and an accordion-shaped test piece formed using this composition has a flexural fatigue resistance of 4 million times or higher when tested using a DeMattia flexural fatigue tester.

(57) 要約: 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り、従来の手法では解決できなかった、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ができる。



WO 2012/128161 A1

明 細 書

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

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。

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] 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を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。
- [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。
- [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の耐屈曲疲労性を向上させるために、従来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であった。図1に、従来高温環境下（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

劣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

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] 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。

- [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。
- [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。

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。

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。

[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-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ダイマー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。

[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。

[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-ジヒ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。デマッ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、ニッケル系、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、バ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）

デマッチャ式屈曲疲労試験機による耐屈曲疲労性：

J I S K 6 2 6 0 に従った形状のテストピースを、デマッ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：

A S T M D 6 3 8 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ースに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

×； 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 [A 1] 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（PT

MG, 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。

[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。

[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 [A 3] は、ソフトセグメントの質量割合は45%であった。

[0036] (ポリエステルブロック共重合体 [B 1] の作製)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル (NDCM) 350 g、1, 4-ブタンジオール (BD) 240 g、ポリテトラメチレングリコール (PTMG, 数平均分子量1000) 230 g、イルガノックス-1330 (チバジャパン社製) 1.8 g、テトラブチルチタネート (TBT) 1.0 gを4 L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℃、1 torr以下にして初期縮合反応を行った。さらに250℃、1 torr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 1] は、ソフトセグメントの質量割合は45%であった。

[0037] (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 (NDCM) 350 g、1, 4-ブタンジオール (BD) 240 g、ポリテトラメチレングリコール (PTMG, 数平均分子量1500) 250 g、イルガノックス-1330 (チバジャパン社製) 1.8 g、テトラブチルチタネート (TBT) 1.0 gを4 L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℃、1 torr以下にして初期縮合反応を行った。さらに250℃、1 torr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45%であった。

[0038] (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 (DMT) 320 g、1, 4-ブタンジオール (BD) 260 g、ポリテトラメチレングリコール (PTMG, 分子量2000) 250 g、イルガノックス-1330 (チバジャパン社製) 1.8 g、

テトラブチルチタネート (TBT) 1.0 g を 4 L のオートクレーブに仕込み、室温から 220°C 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°C、1 torr 以下にして初期縮合反応を行った。さらに 250°C、1 torr 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 [C1] は、ソフトセグメントの質量割合は 45% であった。

[0039] (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 [A1] 100 質量部に対し、1,6-ジヒ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。

[0040] (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 [A1] 100 質量部に対し、1,3,5-トリリス(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 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。

[0041] (実施例 3)

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、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。

[0042] (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 [A1] 100 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。

[0043] (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] 100質量部に対し、1,6-ジヒ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。

[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 [A 1] 100質量部に対し、1,6-ジヒ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。

[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 [A 2] 100質量部に対し、1,6-ジヒ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。

[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 [A 3] 100質量部に対し、1,6-ジヒ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。

[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 [A 1] 100質量部に対し、1, 6-ジヒ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。

[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 [A 1] 100質量部に対し、1, 6-ジヒ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 [B 1] 100質量部に対し、1, 6-ジヒ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。

[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 [B 2] 100質量部に対し、1, 6-ジヒ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。

[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 [C 1] 100質量部に対し、1, 6-ジヒ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。

[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 [A 1] 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。

[0053]

[表1]

	ポリエーテル 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	A 1	2	0. 3	—	4 5 0	○	○	○
実施例 2	A 1	3	0. 3	—	4 5 0	○	○	○
実施例 3	A 1	3	0. 3	—	4 0 0	○	○	○
実施例 4	A 1	4	0. 3	—	4 6 0	○	○	○
実施例 5	A 1	2	0. 0 5	—	4 3 0	○	○	○
実施例 6	A 1	2	1. 0	—	4 6 0	○	○	○
実施例 7	A 2	2	0. 3	—	4 1 0	○	○	○
実施例 8	A 3	2	0. 3	—	4 8 0	○	○	○
比較例 1	A 1	2	0. 0 3	—	3 6 0	○	○	○
比較例 2	A 1	2	1. 2	—	3 8 0	○	×	○
比較例 3	B 1	2	0. 3	—	3 1 0	○	○	○
比較例 4	B 2	2	0. 3	—	3 3 0	×	○	○
比較例 5	C 1	2	0. 3	—	2 6 0	○	○	×
比較例 6	A 1	—	—	0. 3	3 7 0	○	×	○

[0054] 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。

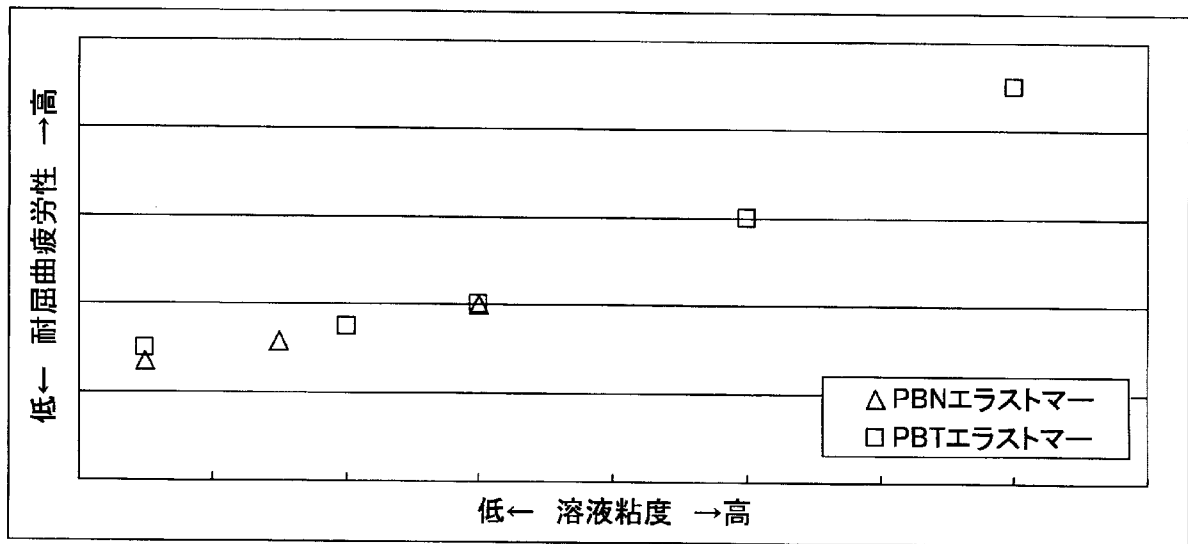
産業上の利用可能性

[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。

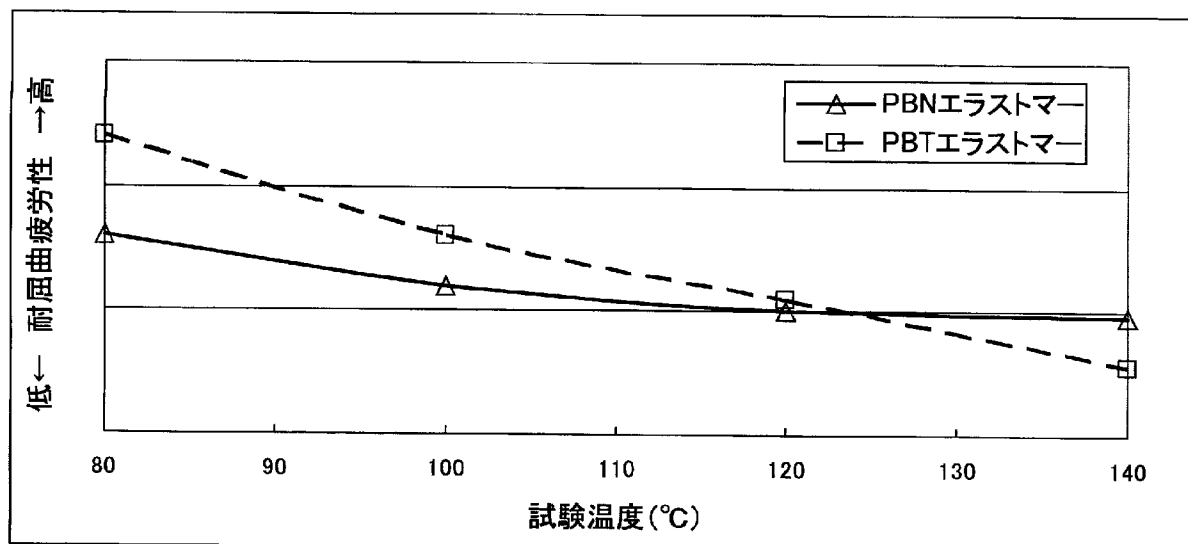
請求の範囲

- [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。
- [請求項2] 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。
- [請求項3] 前記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価のエポキシ化合物である請求項1または2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。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか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。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L67/02</i> (2006.01) i, <i>C08G63/672</i> (2006.01) i, <i>C08L63/00</i> (2006.01) i, <i>F16J3/04</i> (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) <i>C08L67/00-67/03</i> , <i>C08G63/00-63/91</i> , <i>C08L63/00-63/10</i> , <i>F16J3/00-3/06</i> 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.
A	WO 2007/111059 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text & US 2009/0198020 A1 & EP 2011827 A1 & MX 2008012222 A & CA 2647134 A & KR 10-2009-0005049 A & CN 101410454 A	1-4
A	WO 2007/72642 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text & US 2009/0163674 A1 & EP 1964889 A1 & KR 10-2008-0084838 A & CN 101346428 A	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of 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 16 April, 2012 (16.04.12)		Date of mailing of the international search report 24 April, 2012 (24.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056622

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-309304 A (Toyobo Co., Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), entire text (Family: none)	1-4
A	WO 2008/93574 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), entire text & JP 4465636 B & US 2010/0041858 A1 & CN 101605833 A	1-4
A	JP 2007-191666 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 August 2007 (02.08.2007), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2007-191665 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 August 2007 (02.08.2007), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2000-159991 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L67/02(2006.01)i, C08G63/672(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, F16J3/04(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 (IPC)) Int.Cl. C08L67/00-67/03, C08G63/00-63/91, C08L63/00-63/10, F16J3/00-3/06										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2012年									
日本国実用新案登録公報	1996-2012年									
日本国登録実用新案公報	1994-2012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								
A	WO 2007/111059 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2007.10.04, 文献全体 & US 2009/0198020 A1 & EP 2011827 A1 & MX 2008012222 A & CA 2647134 A & KR 10-2009-0005049 A & CN 101410454 A	1-4								
A	WO 2007/72642 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2007.06.28, 文献全体 & US 2009/0163674 A1 & EP 1964889 A1 & KR 10-2008-0084838 A & CN 101346428 A	1-4								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 16.04.2012	国際調査報告の発送日 24.04.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 岡▲崎▼ 忠 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4 5 1 5								

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
A	JP 2008-309304 A (東洋紡績株式会社) 2008.12.25, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2008/93574 A1 (東洋紡績株式会社) 2008.08.07, 文献全体 & JP 4465636 B & US 2010/0041858 A1 & CN 101605833 A	1-4
A	JP 2007-191666 A (東洋紡績株式会社) 2007.08.02, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2007-191665 A (東洋紡績株式会社) 2007.08.02, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-159991 A (東レ・デュポン株式会社) 2000.06.13, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4