

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-144657

(P2012-144657A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 67/02 (2006.01)	C O 8 L 67/02	4 J 0 0 2
C O 8 L 67/04 (2006.01)	C O 8 L 67/04	
C O 8 L 69/00 (2006.01)	C O 8 L 69/00	
C O 8 L 23/26 (2006.01)	C O 8 L 23/26	
C O 8 K 5/101 (2006.01)	C O 8 K 5/101	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 17 頁)		

(21) 出願番号	特願2011-4725 (P2011-4725)	(71) 出願人	000006714
(22) 出願日	平成23年1月13日 (2011.1.13)		横浜ゴム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-282629 (P2010-282629)		東京都港区新橋5丁目36番11号
(32) 優先日	平成22年12月20日 (2010.12.20)	(74) 代理人	100080159
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 渡辺 望穂
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(74) 代理人	100152984
			弁理士 伊東 秀明
		(74) 代理人	100148080
			弁理士 三橋 史生
		(72) 発明者	山内 茂
			神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 成型用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 相溶性および柔軟性に優れた成型用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 0～30℃で固体であるポリエステル(a)と、0～30℃で液体である液状ポリエステル(b)と、数平均分子量が5,000～100,000であるポリカプロラクトン(c)と、ロジン系タッキファイヤー(d)と、1分子中にヒドロキシ基を2個以上有するポリオール化合物(e)と、を含有し、上記液状ポリエステル(b)が、数平均分子量が5,000～100,000の脂肪族ポリエステルであって、その含有量が上記ポリエステル(a)100質量部に対して1～50質量部であり、上記ポリカプロラクトン(c)の含有量が、上記ポリエステル(a)100質量部に対して1～50質量部である、成型用樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0～30℃で固体であるポリエステル（a）と、
0～30℃で液体である液状ポリエステル（b）と、
数平均分子量が5,000～100,000であるポリカプロラクトン（c）と、
ロジン系タッキファイヤー（d）と、
1分子中にヒドロキシ基を2個以上有するポリオール化合物（e）と、を含有し、
前記液状ポリエステル（b）が、数平均分子量が5,000～100,000の脂肪族
ポリエステルであって、その含有量が前記ポリエステル（a）100質量部に対して1～
50質量部であり、
前記ポリカプロラクトン（c）の含有量が、前記ポリエステル（a）100質量部に対
して1～50質量部である、成型用樹脂組成物。

10

【請求項 2】

前記ポリカプロラクトン（c）のガラス転移温度が、-100～-20℃である、請求
項 1 に記載の成型用樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ロジン系タッキファイヤー（d）の含有量が、前記ポリエステル（a）100質量
部に対して1～50質量部であり、
前記ポリオール化合物（e）の含有量が、前記ポリエステル（a）100質量部に對し
て0.5～50質量部である、請求項 1 または 2 に記載の成型用樹脂組成物。

20

【請求項 4】

前記ポリエステル（a）が、
少なくともテレフタル酸および／またはイソフタル酸を含有する酸成分と、エチレング
リコール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールおよび1,
4-ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも1種を含有するヒドロキシ基成
分とを反応させて得られるポリエステルを含有する芳香族ポリエステルである、請求項 1
～3のいずれかに記載の成型用樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリエステル（a）が、
テレフタル酸とイソフタル酸とを含有する酸成分と、1,4-ブタンジオールとポリテ
トラメチレンエーテルグリコールとを含有するヒドロキシ基成分とを反応させて得られる
ポリエステルAと、
テレフタル酸とイソフタル酸とを含有する酸成分と、エチレングリコールとネオペンチ
ルグリコールとを含有するヒドロキシ基成分とを反応させて得られるポリエステルDと、
を含有する芳香族ポリエステルである、請求項 1～3のいずれかに記載の成型用樹脂組成
物。

30

【請求項 6】

前記ロジン系タッキファイヤー（d）が、ロジンジオールである、請求項 1～5のいづ
れかに記載の成型用樹脂組成物。

【請求項 7】

190℃における粘度が、10～500Pa・sである、請求項 1～6のいずれかに記
載の成型用樹脂組成物。

40

【請求項 8】

さらに、ポリオレフィン（f）を含有する、請求項 1～7のいずれかに記載の成型用樹
脂組成物。

【請求項 9】

前記ポリオレフィン（f）が、エポキシ基とカルボキシ基および／または酸無水物基と
を有する、請求項 8 に記載の成型用樹脂組成物。

【請求項 10】

前記カルボキシ基が、マレイン酸に由来するカルボキシ基であり、

50

前記酸無水物基が、無水マレイン酸基である、請求項 9 に記載の成型用樹脂組成物。

【請求項 11】

前記ポリオレフィン (f) の含有量が、前記ポリエステル (a) 100 質量部に対して 1～50 質量部である、請求項 8～10 のいずれかに記載の成型用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成型用樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

10

従来、成型用ホットメルト材として使用できる成型用樹脂組成物が知られており、例えば、特許文献 1 には、「芳香族ポリエステル (a) と、タッキファイヤー (b) と、1 分子中に水酸基を 2 個以上有するポリオール化合物 (c) と、液状ポリエーテルポリエステル (d) とを含有し、前記液状ポリエーテルポリエステル (d) の含有量が、前記芳香族ポリエステル (a) 100 質量部に対して、1～50 質量部である、成型用樹脂組成物。」が記載されている。

また、特許文献 1 の段階 [0026] には、「液状ポリエーテルポリエステル (d) は、常温で液状であり、使用時の耐熱性や粘度の観点から、その数平均分子量は 300～1000 であるのが好ましく、400～900 であるのがより好ましい。」と記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006-328255 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者が、特許文献 1 に記載された成型用樹脂組成物についてさらに検討を行ったところ、「液状ポリエーテルポリエステル (d)」として、より高分子量の脂肪族ポリエステルを用いた場合、柔軟性には優れるものの、「芳香族ポリエステル (a)」との分離が生じてしまい、相溶性に劣ることが分かった。

30

そこで、本発明は、相溶性および柔軟性に優れた成型用樹脂組成物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】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、高分子量の脂肪族ポリエステルである液状ポリエステルにポリカプロラク톤を併用させた成型用樹脂組成物が、相溶性および柔軟性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の (1)～(11) を提供する。

【0006】

40

(1) 0～30℃で固体であるポリエステル (a) と、0～30℃で液体である液状ポリエステル (b) と、数平均分子量が 5,000～100,000 であるポリカプロラク톤 (c) と、ロジン系タッキファイヤー (d) と、1 分子中にヒドロキシ基を 2 個以上有するポリオール化合物 (e) と、を含有し、上記液状ポリエステル (b) が、数平均分子量が 5,000～100,000 の脂肪族ポリエステルであって、その含有量が上記ポリエステル (a) 100 質量部に対して 1～50 質量部であり、上記ポリカプロラク톤 (c) の含有量が、上記ポリエステル (a) 100 質量部に対して 1～50 質量部である、成型用樹脂組成物。

【0007】

(2) 上記ポリカプロラク톤 (c) のガラス転移温度が、-100～-20℃である

50

、上記（１）に記載の成型用樹脂組成物。

【０００８】

（３）上記ロジン系タッキファイヤー（ｄ）の含有量が、上記ポリエステル（ａ）１００質量部に対して１～５０質量部であり、上記ポリオール化合物（ｅ）の含有量が、上記ポリエステル（ａ）１００質量部に対して０．５～５０質量部である、上記（１）または（２）のいずれかに記載の成型用樹脂組成物。

【０００９】

（４）上記ポリエステル（ａ）が、少なくともテレフタル酸および／またはイソフタル酸を含有する酸成分と、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールおよび１，４－ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも１種を含有するヒドロキシ基成分とを反応させて得られるポリエステルを含有する芳香族ポリエステルである、上記（１）～（３）のいずれかに記載の成型用樹脂組成物。

【００１０】

（５）上記ポリエステル（ａ）が、テレフタル酸とイソフタル酸とを含有する酸成分と、１，４－ブタンジオールとポリテトラメチレンエーテルグリコールとを含有するヒドロキシ基成分とを反応させて得られるポリエステルＡと、テレフタル酸とイソフタル酸とを含有する酸成分と、エチレングリコールとネオペンチルグリコールとを含有するヒドロキシ基成分とを反応させて得られるポリエステルＤと、を含有する芳香族ポリエステルである、上記（１）～（３）のいずれかに記載の成型用樹脂組成物。

【００１１】

（６）上記ロジン系タッキファイヤー（ｄ）が、ロジンジオールである、上記（１）～（５）のいずれかに記載の成型用樹脂組成物。

【００１２】

（７）１９０℃における粘度が、１０～５００Pa・sである、上記（１）～（６）のいずれかに記載の成型用樹脂組成物。

【００１３】

（８）さらに、ポリオレフィン（ｆ）を含有する、上記（１）～（７）のいずれかに記載の成型用樹脂組成物。

【００１４】

（９）上記ポリオレフィン（ｆ）が、エポキシ基とカルボキシ基および／または酸無水物基とを有する、上記（８）に記載の成型用樹脂組成物。

【００１５】

（１０）上記カルボキシ基が、マレイン酸に由来するカルボキシ基であり、上記酸無水物基が、無水マレイン酸基である、上記（９）に記載の成型用樹脂組成物。

【００１６】

（１１）上記ポリオレフィン（ｆ）の含有量が、上記ポリエステル（ａ）１００質量部に対して１～５０質量部である、上記（８）～（１０）のいずれかに記載の成型用樹脂組成物。

【発明の効果】

【００１７】

本発明によれば、相溶性および柔軟性に優れた成型用樹脂組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】（Ａ）は、成型前の導線を示す図であり、（Ｂ）は、モールドの形状（モールド片面）を示す図であり、（Ｃ）は、成型時のモールドの形状を示す図であり、（Ｄ）は、成型品の形状を示す図である。

【図２】本発明の成型用樹脂組成物で封止したハーネスを示す図である。

【図３】（Ａ）および（Ｂ）は、それぞれ、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）との接着性試験サンプルを示す斜視図および断面図である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の成型用樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう。）は、0～30℃で固体であるポリエステル（a）と、0～30℃で液体である液状ポリエステル（b）と、数平均分子量が5,000～100,000であるポリカプロラクトン（c）と、ロジン系タッキファイヤー（d）と、1分子中にヒドロキシ基を2個以上有するポリオール化合物（e）と、を含有し、上記液状ポリエステル（b）が、数平均分子量が5,000～100,000の脂肪族ポリエステルであって、その含有量が上記ポリエステル（a）100質量部に対して1～50質量部であり、上記ポリカプロラクトン（c）の含有量が、上記ポリエステル（a）100質量部に対して1～50質量部である、成型用樹脂組成物である。

10

以下、本発明の組成物が含有する各成分について詳述する。

【0020】

<ポリエステル（a）>

本発明の組成物に含有されるポリエステル（a）は、酸成分とヒドロキシ基成分とを反応させて得られるポリエステルであって、0～30℃で固体のものであれば特に限定されないが、芳香族ポリエステルであるのが好ましい。

【0021】

芳香族ポリエステルであるポリエステル（a）としては、例えば、少なくともテレフタル酸および／またはイソフタル酸を含有する酸成分と、エチレングリコール（EG）、ネオペンチルグリコール（NPG）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）および1,4-ブタンジオール（1,4-BD）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するヒドロキシ基成分と、を反応させて得られるポリエステルを含有する芳香族ポリエステルが挙げられ、より具体的には、以下に示すポリエステルA～Dのうち少なくとも1種を含有する芳香族ポリエステルであるのが好ましい。

20

【0022】

（ポリエステルA）

ポリエステルAは、テレフタル酸とイソフタル酸との混合物である酸成分と、1,4-BDとPTMGとの混合物であるヒドロキシ基成分との縮合反応により得られるポリエステルである。

30

ポリエステルAのヒドロキシ基成分におけるPTMGとしては、テトラヒドロフランを開環重合して得られる重合体またはその重合体と同一構造である重合体であれば特に限定されない。このPTMGの数平均分子量（Mn）は特に限定されないが、2000以上であるのが好ましい。このようなPTMGの市販品としては、例えば、H-283（三菱化学社製、Mn=2000）を用いることができる。

【0023】

なお、本発明において、数平均分子量（Mn）とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（Gel permeation chromatography（GPC））により測定した数平均分子量（ポリスチレン換算）のことであり、測定にはテトラヒドロフラン（THF）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、クロロホルムを溶媒として用いるのが好ましい。

40

【0024】

ポリエステルAの溶融状態における流動性を示す尺度である溶融指数（メルトインデックス）（以下「MI」という略す）は、200℃において10以上であることが好ましく、13～50であることがより好ましい。ポリエステルAのMIがこの範囲であると、成型時の粘度を低く保ち、成型後の耐熱性が優れる。

【0025】

ポリエステルAとしては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、ハイトレル 4057（東レ・デュポン社製）を使用することができる。

【0026】

50

(ポリエステルB)

ポリエステルBは、テレフタル酸とイソフタル酸とε-カプロラク톤との混合物である酸成分と、1,4-BDとPTMGとの混合物であるヒドロキシ基成分との縮合反応により得られるポリエステルである。

ポリエステルBの190℃での粘度は100～300Pa・sであることが好ましく、150～200Pa・sであることがより好ましい。

ポリエステルBとしては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、エリーテルUE3800（ユニチカ社製）を使用することができる。

【0027】

(ポリエステルC)

10

ポリエステルCは、テレフタル酸とイソフタル酸との混合物である酸成分と、EGとNPGと1,4-BDとの混合物であるヒドロキシ基成分との縮合反応により得られるポリエステルである。

ポリエステルCの190℃での粘度は、0.5～2Pa・sであることが好ましく、0.7～1.5Pa・sであることがより好ましい。

ポリエステルCとしては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、エリーテルUE3510（ユニチカ社製）を使用することができる。

【0028】

(ポリエステルD)

20

ポリエステルDは、テレフタル酸とイソフタル酸との混合物である酸成分と、EGとNPGとの混合物であるヒドロキシ基成分との縮合反応により得られるポリエステルである。

ポリエステルDの190℃での粘度は、0.5～2Pa・sであることが好ましく、0.7～1.5Pa・sであることがより好ましい。

ポリエステルDとしては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、エリーテルUE3320（ユニチカ社製）を使用することができる。

【0029】

芳香族ポリエステルであるポリエステル(a)としては、ポリエステルA、B、CおよびDからなる群から選ばれる少なくとも2種を併用しているのが好ましく、ポリエステルAとポリエステルDとを併用しているのがより好ましい。

30

これは、柔軟性、耐熱性、耐薬品性、耐油性および延伸性に優れたポリエステルAと、低粘度で成型性に優れたポリエステルDとを併用することにより、本発明の組成物は、成型時における粘度が低く保たれ、さらに、成型後の固化物においてもより高い柔軟性が得られるという理由からである。

また、同様の理由から、芳香族ポリエステルであるポリエステル(a)は、ポリエステルAおよびポリエステルDと、ポリエステルCおよび／またはポリエステルBとを併用しているのが好ましい。

【0030】

芳香族ポリエステルであるポリエステル(a)において、ポリエステルA、B、CおよびDの含有割合は特に限定されないが、芳香族ポリエステル(a)の総質量に対して、ポリエステルAが10～50質量%、ポリエステルBが0～30質量%、ポリエステルCが0～30質量%、ポリエステルDが10～50質量%であるのが好ましく、ポリエステルAが20～40質量%、ポリエステルBが0～25質量%、ポリエステルCが0～20質量%、ポリエステルDが25～45質量%であるのがより好ましく、ポリエステルAが25～35質量%、ポリエステルBが0～20質量%、ポリエステルCが0～15質量%、ポリエステルDが30～40質量%であるのがさらに好ましい。

40

ポリエステルA、B、CおよびDの含有割合がこの範囲であれば、本発明の組成物は、成型時における粘度が低く保たれ、成型後の固化物においても、より高い柔軟性が得られ、かつ、耐油性、耐ガソリン性にも優れる。さらに、成型後の硬化時間が短くなり、養生の必要性が低減する。

50

【0031】

＜液状ポリエステル（b）＞

本発明の組成物は、0～30℃で液体であって数平均分子量（Mn）が5,000～100,000の脂肪族ポリエステルである液状ポリエステル（b）を、上述したポリエステル（a）100質量部に対して1～50質量部含有する。これにより、本発明の組成物は、柔軟性に優れる。

これは、詳細なメカニズムは不明であるが、非結晶部分を中心に混ざるためであると考えられる。

【0032】

本発明の組成物に含有される液状ポリエステル（b）としては、酸成分とヒドロキシ基成分とを反応させて得られるポリエステルであって、0～30℃で液体のものであり、かつ、脂肪族ポリエステルであれば、特に限定されない。

【0033】

液状ポリエステル（b）を得るための酸成分としては、例えば、エタン二酸、プロパン二酸、ブタン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸、デカン二酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸などのジカルボン酸；これらジカルボン酸のメチルエステル；等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、得られる効果がより優れるという理由から、ブタン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、これらのメチルエステルであるのが好ましく、ブタン二酸、ブタン二酸メチルエステルであるのがより好ましい。

【0034】

また、液状ポリエステル（b）を得るためのヒドロキシ基成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオールなどの脂肪族ジオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレンエーテルグリコール；等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、得られる効果がより優れるという理由から、脂肪族ジオールであるのが好ましく、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオールであるのがより好ましく、3,4-ヘキサジオール、4,5-オクタンジオールであるのがより好ましい。このとき、メソ-3,4-ヘキサジオール、メソ-4,5-オクタンジオールがさらに好ましく用いられる。

【0035】

なお、液状ポリエステル（b）として、上記酸成分と上記ヒドロキシ基成分とを重縮合させて得られる脂肪族ポリエステルを、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

液状ポリエステル（b）の数平均分子量（Mn）は、本発明の組成物の柔軟性がより優れるという理由から、5,000～20,000であるのが好ましい。

また、同様の理由から、液状ポリエステル（b）のガラス転移温度（Tg）は、-100～0℃であるのが好ましく、-40～-10℃であるのがより好ましい。

【0037】

なお、本発明において、ガラス転移温度とは、示差走査熱量測定（DSC-Differential Scanning Calorimetry）により、昇温速度10℃/minで測定した値である。

【0038】

このような液状ポリエステル（b）としては、市販品を用いることができる。

【0039】

液状ポリエステル（b）の含有量は、本発明の組成物の柔軟性という観点から、上述し

10

20

30

40

50

たポリエステル（a）100質量部に対して、1～50質量部であるのが好ましく、5～30質量部であるのがより好ましい。

【0040】

＜ポリカプロラクトン（c）＞

本発明の組成物は、数平均分子量が5,000～100,000であるポリカプロラクトン（c）を、上述したポリエステル（a）100質量部に対して1～50質量部含有する。

上述したように、本発明の組成物は、液状ポリエステル（b）を含有することで柔軟性に優れるが、長時間溶融した場合に、液状ポリエステル（b）が上述したポリエステル（a）と分離する場合がある。しかしながら、ポリカプロラクトン（c）を併用して含有することにより、液状ポリエステル（b）の分離が抑制される。

10

【0041】

なお、「ポリカプロラクトン」とは、カプロラクトン含有する出発物質を重合して得られるポリカプロラクトン、または、カプロラクトンの開環重合により得られた重合単位（ユニット）を分子内に含むポリカプロラクトンのことをいう。

【0042】

本発明の組成物に含有されるポリカプロラクトン（c）としては、熱可塑性の「ポリカプロラクトン」であって、数平均分子量が5,000～100,000のものであれば特に限定されないが、数平均分子量は、5,000～80,000であるのが好ましい。

また、ポリカプロラクトン（c）のガラス転移温度は、-100～-20℃であるのが好ましく、-80～-40℃であるのがより好ましい。

20

また、ポリカプロラクトン（c）の融点は、10～170℃であるのが好ましく、20～80℃であるのがより好ましい。

したがって、ポリカプロラクトン（c）は、0～30℃で固体であるのが好ましい。

【0043】

このようなポリカプロラクトン（c）としては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、プラクセルH1P（数平均分子量：10,000、融点：60℃、ガラス転移温度：-60℃、形状：粉末、ダイセル化学工業社製）、プラクセルH5（数平均分子量：40,000、融点：60℃、ガラス転移温度：-60℃、形状：ペレット、ダイセル化学工業社製）、プラクセルH7（数平均分子量：70,000、融点：60℃、ガラス転移温度：-60℃、形状：ペレット、ダイセル化学工業社製）等が挙げられる。

30

【0044】

ポリカプロラクトン（c）の含有量は、上述したポリエステル（a）100質量部に対して、5～20質量部であるのが好ましい。

【0045】

＜ロジン系タッキファイヤー（d）＞

本発明の組成物は、ロジン系タッキファイヤー（d）を含有することにより、低粘度化されて成形しやすくなる。

【0046】

ロジン系タッキファイヤー（d）としては、従来公知のロジン系タッキファイヤー（粘着付与剤）を用いることができ、例えば、松ヤニや松根油中のアビエチン酸を主成分とするロジン酸とグリセリンやペンタエリスリトールなどのアルコールとのエステル、それらの水添物、不均化物等が挙げられ、具体例としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、水素添加ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、変性ロジン、ロジンエステル（ロジンジオール）等が挙げられる。

40

これらのうち、ロジンエステルであるロジンジオールを用いることが好ましい。これにより、本発明の組成物は、延伸性が優れ、ポリオレフィン、金属およびPVCに対する接着性が向上し、さらに、耐熱性と柔軟性とのバランスおよび耐ガソリン性が良好となる。

ロジンジオールとしては、市販品を用いることができ、例えば、パインクリスタルD-6011、KE-615-3、D-6240（いずれも荒川化学工業社製）等が挙げられ

50

る。

【0047】

ロジン系タッキファイヤー（d）の含有量は、上述したポリエステル（a）100質量部に対して、1～50質量部であるのが好ましく、10～40質量部であるのがより好ましい。この範囲であれば、本発明の組成物は、延伸性が優れ、ポリオレフィン、金属およびPVCに対する接着性が向上し、さらに、耐熱性と柔軟性とのバランスおよび耐ガソリン性が良好となる。

【0048】

＜ポリオール化合物（e）＞

本発明の組成物に含有されるポリオール化合物（e）は、1分子中にヒドロキシ基を2個以上有するポリオール化合物であり、上述したポリエステル（a）とロジン系タッキファイヤー（d）とを相溶させる相溶化剤として働くものである。

また、本発明の組成物は、ポリオール化合物（e）を、ロジン系タッキファイヤー（d）と併用して含有することにより、延伸性ならびにポリオレフィン、金属およびPVCに対する接着性に優れる。

【0049】

ポリオール化合物（e）としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられ、さらに、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシブチレングリコールなどのポリエーテル系ポリオール；ポリブタンジエンポリオール、ポリイソプレングリコールなどのポリオレフィン系ポリオール；アジペート系ポリオール；ラクトン系ポリオール；ひまし油などのポリエステル系ポリオールなどの多価アルコール類；レゾルシン、ビスフェノールなどの多価フェノール類；等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0050】

これらのうち、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオールを用いることが、少量で相溶化剤としての効果が得られるという理由から、好ましい。

【0051】

また、ポリオール化合物（e）の平均分子量は、500～10,000が好ましく、1,000～10,000がより好ましい。

【0052】

ポリオール化合物（e）の含有量は、上述したポリエステル（a）100質量部に対して、0.5～50質量部が好ましく、1～20質量部がより好ましく、2～10質量部がさらに好ましい。この範囲であれば、ポリエステル（a）とロジン系タッキファイヤー（d）とを十分に相溶させ、ポリエステルの物性（耐熱性、柔軟性、耐ガソリン性）を低下させない。

【0053】

＜ポリオレフィン（f）＞

本発明の組成物は、ポリオレフィンに対する接着性の観点から、さらに、ポリオレフィン（f）を含有していてもよい。なお、本発明においては、ポリオレフィン（f）を含有する場合であっても、柔軟性に影響を与えることはない。

【0054】

本発明の組成物に含有されるポリオレフィン（f）としては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重合体；これらの α -オレフィンの2種以上の共重合体；またはこれらの α -オレフィンと他の共重合性単量体との共重合体；等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、耐ガソリン性に優れるという理由から、ポリエチレンであるのが好まし

い。

【0055】

また、本発明の組成物に含有されるポリオレフィン（f）は、極性基を有するのが好ましい。

一般的にポリオレフィンが低極性であるのに対して、芳香族ポリエステルであるポリエステル（a）は極性が高い。そのため、本発明の組成物の製造時または製造後において本発明の組成物を長時間溶融させた状態にすると、ポリエステル（a）とポリオレフィン（f）とが分離し、再度攪拌しても十分に混合できず、接着性が低下する場合がある。

一方、ポリオレフィン（f）が極性基を有している場合は、長時間溶融後にも分離せず、接着性を維持できる。

10

【0056】

ポリオレフィン（f）が有する極性基としては、特に限定されず、例えば、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホン基等が挙げられる。ポリオレフィン（f）は、これらを1種単独で有していてもよく、2種以上を併用して有していてもよい。

これらの極性基のうち、極性物との接着性に優れるという理由から、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましく、エポキシ基であるのがより好ましい。

【0057】

また、ポリオレフィン（f）は、エポキシ基と、カルボキシ基および／または酸無水物基とを有するのが好ましい。

20

このとき、カルボキシ基が、マレイン酸に由来するカルボキシ基であり、酸無水物基が無水マレイン酸基であるのが好ましい。

【0058】

極性基を有するポリオレフィン（f）は、例えば、オレフィンと、極性基を有する重合性単量体（例えば、グリシジルメタクリレート）とを共重合する方法等によって得ることができる。また、市販品を用いてもよい。

【0059】

ポリオレフィン（f）の含有量は、ポリエステル（a）100質量部に対して1～50質量部であるのが好ましく、10～40質量部であるのがより好ましく、20～40質量部であるのがさらに好ましい。

30

この範囲であれば、本発明の組成物は、ポリオレフィンに対する接着性と、金属およびPVCに対する接着性とのバランスに優れ、耐ガソリン性にも優れる。

【0060】

<各種添加剤>

本発明の組成物は、本発明の目的を損わない範囲で、必要に応じて、補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、充填剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、ワックス類、着色剤、結晶化促進剤、補強繊維などの各種添加剤を含有してもよい。

また、本発明の組成物には、柔軟性の観点から、ゴム成分を配合してもよい。このとき、ゴム成分がSEBS等であると、ポリエステルが極性樹脂であるため、分離、沈降してしまうため好ましくない。本発明の組成物に配合するゴム成分としては、NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）等が好ましい。

40

【0061】

本発明の組成物の製造方法は、特に限定されず、上述したポリエステル（a）、液状ポリエステル（b）、ポリカプロラクトン（c）、ロジン系タッキファイヤー（d）およびポリオール化合物（e）、ならびに、必要に応じて、ポリオレフィン（f）および各種添加剤を、例えばロール、ニーダ、押出し機、万能攪拌機等により混合し製造することができる。

【0062】

本発明の組成物は、成形性に優れる点から、190℃における粘度が10～500Pa

50

・sであるのが好ましく、10～100Pa・sであるのがより好ましい。

また、圧力が5MPa未満、好ましくは0.2～1.0MPa、より好ましくは0.3～0.5MPaである条件で、吐出成型が可能な成型用樹脂組成物であることが好ましい。

ここで、上記吐出成型は、120～230℃の範囲で行われることが好ましく、180～210℃の範囲で行われることがより好ましい。この温度範囲であれば、上記吐出成型に用いる成型用樹脂組成物の安定性が向上し、さらに溶融時の粘度が上述した範囲内となる理由から好ましい。

なお、圧力とは、上記吐出成型時において、吐出口から上記成型用樹脂組成物を吐出させる際の圧力のことである。

【0063】

本発明の組成物は、コネクタ・ハーネス等の端部の封止剤・防水保護剤として有用であり、また、ポッティング材（電気回路を衝撃、振動もしくは湿気等から守るために、電気回路全体に埋め込まれる充填材）としても有用である。

【0064】

次に、本発明の組成物を用いた防水保護被覆の製造方法について説明する。

本発明の組成物を用いた防水保護被覆の製造方法は、本発明の組成物を用いて電子機器端部に防水保護被覆を形成する防水保護被覆の製造方法であって、本発明の組成物を溶融する溶融工程と、上記溶融工程後の溶融した本発明の組成物を電子機器端部に5MPa未満の圧力で吐出成型または塗布する吐出成型・塗布工程と、を具備する防水保護被覆の製造方法である。

ここで、上記吐出成型時または塗布時の圧力は、0.2～1.0MPaであることが好ましく、0.3～0.5MPaであることがより好ましい。

【0065】

上記溶融工程は、本発明の組成物を溶融する工程であり、具体的には、本発明の組成物を160～230℃、好ましくは180～210℃に加熱して溶融させる工程である。

【0066】

上記吐出成型・塗布工程は、上記溶融工程により溶融した本発明の組成物を電子機器端部に5MPa未満の圧力で吐出成型または塗布する工程である。

具体的には、上記吐出成型は、溶融した本発明の組成物を、電子機器端部を入れたモールド内に、5MPa未満、好ましくは1～4MPaの圧力で、ホットメルトガン、ホットメルトアプリケーションタ等を用いて吐出し、上記モールド内で成型する工程である。またはホットメルトガン、ホットメルトアプリケーションタで吐出し、ポッティングする工程である。

また、上記塗布は、溶融した本発明の組成物を、電子機器端部に、5MPa未満、好ましくは1～4MPaの圧力で、ホットメルトガンスプレー等を用いて塗布する工程である。

一般的な射出成型では、圧力が40～120MPa、溶融温度が250～300℃と高いのに対し、本発明の組成物を用いた防水保護被覆の製造方法を用いれば、圧力が0.3～0.5MPa、溶融温度が180～230℃で使えるため非常に優れている。

【0067】

したがって、上述した製造方法を用いれば、低温・低圧での成型が可能であるため、図1の(A)～(D)に示すように、はく離部1を有するポリオレフィン被覆導線2の封止は、アルミ製のモールド3およびゴムパッキン4を用いた製造装置の使用が可能となり、成型上のコストダウンも図られるため好ましい。

具体的には、(C)で示すモールドの形状（アルミ製のモールド3とゴムパッキン4で密閉された状態）で、注入部5（矢印方向）からホットメルト（HM）材料を注入し、上記HM材料を注入経路6に通し、HM成型用鑄型7に移行させる。その後、上記HM材料をHM成型用鑄型7にて成型させ、脱型させることで(D)で示す成型部8を有する成型品の形状となる。

また、低温・低圧での成型が可能であるため、基板上の電子部品等を傷つけることなく

10

20

30

40

50

成型できるため、基板全体を防水することができ、かつ、一液型のシリコン樹脂組成物等のように基板および電子部品をケースで覆う必要がないため、製品のコストダウンも図られるため好ましい。

【0068】

上記電子機器端部としては、具体的には、例えば、コネクタ・ハーネスなどの端部、コードとコードの接続部、電子機器の基板等が挙げられ、それらの材料として、金属、PVC、ポリオレフィン等が使用されている場合が多い。

したがって、上記電子機器端部に形成される防水保護被覆は、金属、PVCおよびポリオレフィンとの密着性に優れていることが好ましい。

特に、アース部分等から水分が浸入してくるような自動車に用いられているハーネスにおいては、図2のハーネス20に示すように、上述した方法により製造される防水保護被覆を成型部21に用いれば、成型部21を介して接合部22と接合されている導線23を途中で切断したり大気開放部等を設ける作業の必要性がないため、デザイン等の規制も受けず、低コストで量産性に優れているため好ましい。

【実施例】

【0069】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

<実施例1～6および比較例1～14>

下記第1表の各成分を、同表に示す組成（質量部）で、ニーダを用いて混合し、各成形用樹脂組成物を得た。得られた各成形用樹脂組成物において、以下に示す各測定を行った。

【0070】

<粘度>

粘度は、JIS K 7117-1：1999に準じて測定を行った。

B型粘度計（東京計器社製）を用い、得られた成型用樹脂組成物を190℃にて30分間溶解した後、3号ローターを用いて回転させ、10rpmにおいて粘度測定を行った。粘度が1～50万mPa・sの範囲内であった場合には低粘度性に優れるものとして「○」と評価し、この範囲内になかった場合には低粘度性に劣るものとして「×」と評価した。評価結果を下記第1表に示す。

【0071】

<分離>

製造した成形用樹脂組成物を、200℃で72時間放置することで老化させた成形用樹脂組成物をそれぞれ冷却固化させたものについて、各組成成分の混合状態を目視により確認した。相溶している状態であった場合には相溶性に優れるものとして「○」と評価し、分離している状態であった場合には相溶性に優れるものとして「×」と評価した。評価結果を下記第1表に示す。

【0072】

<ブリード性>

得られた成型用樹脂組成物を20℃恒温室中に30日間静置し、組成物表面へのブリードアウトを目視により確認した。ブリードが発生しなかった場合には耐ブリード性に優れるものとして「○」と評価し、光沢が見られたもののわずかにブリードが発生した場合には耐ブリード性にやや劣るものとして「△」と評価し、ブリードが発生した場合には耐ブリード性に劣るものとして「×」と評価した。評価結果を下記第1表に示す。

【0073】

<表面ベタつき>

得られた成型用樹脂組成物について、指先で官能試験をすることにより表面ベタつき性を確認した。表面ベタつきが確認されなかった場合には耐表面ベタつき性に優れるものとして「○」と評価し、表面ベタつきが確認された場合には耐表面ベタつき性に劣るものとして「×」と評価した。評価結果を下記第1表に示す。

【0074】

10

20

30

40

50

<柔軟性>

得られた成型用樹脂組成物を冷却固化して、140℃のプレスにて1mmの厚さにプレスし、25mm×100mm×1mmのシート状に切り出し、試験片とした。

この試験片を、-40℃の条件で、二つ折りにして、試験片が折れなかった場合には柔軟性に優れるものとして「○」と評価し、折れた場合には柔軟性に劣るものとして「×」と評価した。評価結果を下記第1表に示す。

【0075】

<硬度（ショアD）>

硬度（ショアD）の測定は、JIS Z 2246-2000に準じて行った。得られた成型用樹脂組成物の硬度を、D型ショア硬度計を用いて測定した。硬度が100以下であった場合には低硬度性に優れるものとして「○」と評価し、硬度が100超であった場合には低硬度性に劣るものとして「×」と評価した。評価結果を下記第1表に示す。

【0076】

<PVC接着性>

PVCに対する接着性（PVC接着性）の測定は、JIS K 6256:1999に準じて行った。3mmの厚さのPVC（商品名：タフニール、タカフジ社製）を25mm×150mmに切り出しPVC試験片30とした。PVC試験片30に、得られた成型用樹脂組成物31を、モールドを用いて図3（A）に示すように成型してPVC接着性試験サンプルを作成し、図3（B）に示すように、PVC試験片30と成型用樹脂組成物31とをはく離するように、それぞれに対して2つの矢印方向に引張り応力を加える180度はく離試験を行い、上記PVC試験片30と成型用樹脂組成物31とがはく離し始めたときの引張り応力（最大引張り応力）を測定した。引張り速度は、50mm/minとした。

各実施例および比較例の成型用樹脂組成物のPVC接着性は、最大引張り応力が、50N/25mm以上のものをPVC接着性に優れるものとして「○」と評価し、50N/25mm未満のものをPVC接着性に劣るものとして「×」と評価した。評価結果を下記第1表に示す。

【0077】

<成型性>

PVC被覆コードを図1に示すアルミ製のモールドおよびゴムパッキンでの製造装置を用いて成型を行った。

（1）モールド注入性

ホットメルトアプリケーションャターを用い、エアー圧0.4MPaで、得られた成型用樹脂組成物を注入し、規定の形に成型されるまでの注入時間を測定した。注入時間が10秒以内であったものをモールド注入性に優れるものとして「○」と評価し、注入時間が10秒超であったものをモールド注入性に劣るものとして「×」と評価した。評価結果を下記第1表に示す。

（2）脱型性

上記モールドを用い、得られた成型用樹脂組成物を注入後、形が変形しないようにモールドから脱型できるまでの時間を測定した。注入後、1分以内にモールドから脱型できたものを脱型性に優れるものとして「○」と評価し、1分以内にモールドから脱型できなかったものを脱型性に劣るものとして「×」と評価した。評価結果を下記第1表に示す。

【0078】

10

20

30

40

【表 1】

第1表 (その1)		実施例			比較例						
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
a	ポリエステルA	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	ポリエステルC	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	ポリエステルD	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
b	液状ポリエステル	10	10	20		10					
c	ポリカプロラクトン	5	10	5							
d	ロジン系タッキファイヤー	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
e	ポリカーボネートジオール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	P T M G						10				
	可塑剤 1							20			
	可塑剤 2								20		
	可塑剤 3									20	
	ジエン系ゴム										20
	老化防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	粘度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	分離 72h 老化後	○	○	○	○	×	○	×	×	×	○
	ブリード性	○	○	○	○	×	△	×	×	×	○
	表面ベタつき	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
	柔軟性	○	○	○	×	○	○	×	○	○	×
	硬度	○	○	○	×	○	○	×	×	×	○
	P V C 接着性	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
成型性	モールド注入性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	脱型性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0079】

【表 2】

第1表 (その2)		実施例			比較例						
		4	5	6	8	9	10	11	12	13	14
a	ポリエステルA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ポリエステルC	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	ポリエステルD	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
b	液状ポリエステル	10	10	20		10					
c	ポリカプロラクトン	5	10	5							
d	ロジン系タッキファイヤー	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
e	ポリカーボネートジオール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
f	P E + G M A	20	20		20	20	20	20	20	20	20
	P E + G M A + M A			20							
	P T M G						10				
	可塑剤 1							20			
	可塑剤 2								20		
	可塑剤 3									20	
	ジエン系ゴム										20
	老化防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	粘度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	分離 72h 老化後	○	○	○	○	×	○	×	×	×	○
	ブリード性	○	○	○	○	×	△	×	×	×	○
	表面ベタつき	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
	柔軟性	○	○	○	×	○	○	×	○	○	×
	硬度	○	○	○	×	○	○	×	×	×	○
	P V C 接着性	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
成型性	モールド注入性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	脱型性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0080】

上記第1表に示す各成分は以下のとおりである。

- ・ポリエステルA：ハイトレル 4057（東レ・デュポン社製）
- ・ポリエステルC：エリーテル UE3510（ユニチカ社製）
- ・ポリエステルD：エリーテル UE3320（ユニチカ社製）

10

20

30

40

50

なお、ポリエステル A、C および D の酸成分およびヒドロキシ基成分のモル比は、下記第 2 表に示すとおりである。

【0081】

【表 3】

第 2 表		ポリエステル		
		A	C	D
酸成分	テレフタル酸	1.00	1.00	1.00
	イソフタル酸	0.46	0.25	0.16
ヒドロキシ基成分	E G	—	0.30	0.90
	N P G	—	0.30	1.00
	1, 4-B D	1.00	0.70	—
	P T M G	0.34	—	—

数字はモル比

10

【0082】

・液状ポリエステル：酸成分としてのブタン二酸ジメチルエステルと、ヒドロキシ基成分としてのメソ-3, 4-ヘキサジオールとを重縮合させて得られる脂肪族ポリエステル (Mn: 11, 000、Tg: -12℃)

・ポリカプロラクトン：プラクセル H 1 P (ダイセル化学工業社製、Mn: 10, 000、Tg: -60℃、融点: 60℃)

・ロジン系タッキファイヤー：バインクリスタル K E-6011 (荒川化学工業社製)

20

・ポリオール化合物：プラクセル C D 220 (ダイセル化学工業社製、ポリカーボネートジオール、Mn: 2000)

・PE+GMA：ボンドファースト 7 L (住友化学社製、エポキシ基を有するポリエチレン)

・PE+GMA+MA：アドマー S F-715 (三井化学社製、エポキシ基とマレイン酸基とを有するポリエチレン)

・PTMG：PTMG 1000 (三菱化学社製、Mn: 2000)

・可塑剤 1：ポリイソブチレン (テトラックス 4 T、新日本石油社製、)

・可塑剤 2：液状ポリイソブレンゴム (LIR-30、クラレ社製)

・可塑剤 3：フタル酸ジオクチル (DOP、三協化学社製)

30

・ジエン系ゴム：極高 NBR (NIPOL DN002、日本ゼオン社製、ニトリル量: 53%)

・老化防止剤：イルガノックス 1010 (チバスペシアルティケミカルズ社製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤)

【0083】

上記第 1 表の結果から、液状ポリエステルとポリカプロラクトンとを併用して含有しない比較例 1 および 8 は、柔軟性に劣ることが分かった。

また、比較例 2 および 9 を見ると、液状ポリエステルとポリカプロラクトンとを併用せずに液状ポリエステルのみを用いた場合には、柔軟性には優れるものの、分離が生じて相溶性に劣ることが分かった。より詳細には、ポリエステル A、C および D と液状ポリエステルとが分離していた。また、耐ブリード性にも劣っていた。

40

また、比較例 3～7 および 10～14 を見ると、PTMG、可塑剤 2 および 3、または、ジエン系ゴムを用いることで柔軟性が優れる傾向が見られたが、その一方で、相溶性、耐ブリード性、耐表面べたつき性、低硬度性、PVC 接着性等に劣る傾向が見られた。

【0084】

これに対して、実施例 1～6 は、相溶性、耐ブリード性、耐表面べたつき性等が劣化することなく、柔軟性にも優れることが分かった。

また、実施例 4～6 を見ると、ポリオレフィンに対する接着性の観点から、ポリオレフィン (PE+GMA、PE+GMA+MA) を配合した場合であっても、柔軟性に影響を与えないことが分かった。

50

【符号の説明】

【0085】

- 1 はく離部
- 2 ポリオレフィン被覆導線
- 3 アルミ製のモールド
- 4 ゴムパッキン
- 5 注入部
- 6 注入経路
- 7 HM成型用鋳型
- 8 成型部
- 20 ハーネス
- 21 成型部
- 22 接合部
- 23 導線
- 30 P V C 試験片
- 31 成型用樹脂組成物

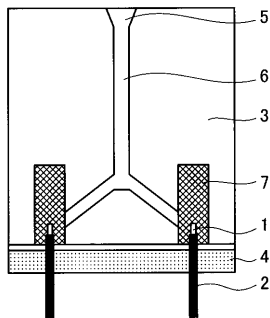
10

【図1】

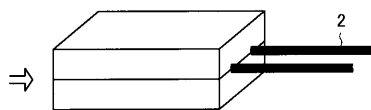
(A) 成型前の導線



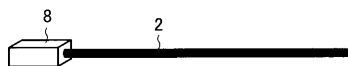
(B) モールドの形状(モールド片面)



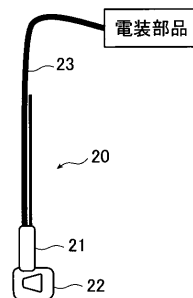
(C) モールドの形状(成型時のモールド)



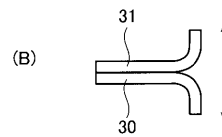
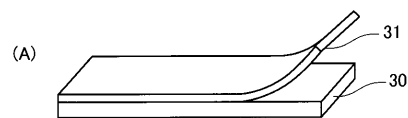
(D) 成型品の形状



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC114 AE054 BB035 BB075 BB085 BB125 BB175 BB215 CF031 CF032
CF041 CF051 CF061 CF062 CF071 CF072 CF193 CF194 CG004 CH024
EC047 EC057 EH146 EJ017 EJ037 FD204 FD205 FD206 FD207 GQ00
GQ01