

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 8 日 (08.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/059514 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021478
- (22) 国際出願日: 2005 年 11 月 22 日 (22.11.2005)
- (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2004-351418 2004 年 12 月 3 日 (03.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5908501 大阪府堺市鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 多田 平八郎 (TADA, Heihachiro) [JP/JP]; 〒7390601 広島県大竹市東栄 2-1-4 ダイセル化学工業株式会社内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 6 丁目 3 番 17 号みなと梅田ビル 6 階 鎌田充生特許事務所 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME RETARDED POLYESTER ELASTOMER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a flame retarded polyester elastomer resin composition which has good extrusion properties, heat resistance, hydrolysis resistance and abrasion resistance, while containing no halogen compound or phosphorus compound. Such a flame retarded polyester elastomer resin composition can be suitably used in wire coating applications or the like. Specifically disclosed is a flame retarded polyester elastomer resin composition obtained by adding not less than 0.1 parts by weight and less than 10 parts by weight of a compatibilizer (C) (such as an epoxidized styrene-diene elastomer) into 100 parts by weight of a composition which is composed of a polyalkylene arylate-lactone copolymer elastomer (A) having a melting peak temperature determined by a differential scanning calorimeter of not less than 210°C and a surface-treated melamine cyanurate (B).

(57) 要約: 良好な押出性、耐熱性、耐加水分解性、耐摩耗性を有し、ハロゲン化合物やリン化合物を含有しない電線被覆用途等に好適な難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。示差走査熱量計における融解ピーク温度が 210°C 以上の (A) ポリアルキレンアリレートラクトン共重合体エラストマーおよび (B) 表面処理されたメラミンシアヌレートからなる組成物 100 重量部に (C) 相溶化剤 (エポキシ化スチレン-ジエン系エラストマーなど) 0.1 重量部以上 10 重量部未満を添加する。

WO 2006/059514 A1

明 細 書

難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、ハロゲンおよびリンを含有した難燃剤を使用せずに難燃化されたポリエステルエラストマー樹脂組成物であり、耐熱性、耐油性、耐衝撃性に優れ、摩擦抵抗の少ないことを特徴とする。本発明の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物は自動車用部材、電気・電子機器や機械、機構部品に適用できる成形材料を提供する。特にハロゲンあるいはリンからなる難燃剤を含有することのないノンハロゲン・ノンリン難燃性材料として特に耐熱環境条件下で使用される電線、ワイヤー、索道管や電気、電子毛布、カーペット用ヒーター線、そして電線同士の接触が生じる機械、ロボット用電線等各種ケーブルの被覆材として好適である。

背景技術

- [0002] ポリエステルエラストマーは、耐熱性、耐油性、耐摩耗性、耐衝撃性に優れており、自動車はじめ電気電子機器用の電線被覆材として使用されている。特にソフトセグメントにラクトン類を共重合したポリエステルエラストマーはポリブチレンテレフタレートやポリエチレンテレフタレート単体に比べて柔軟性があり、かつポリオレフィン類やポリエーテル変性したポリエステルエラストマーに比べて耐熱性が高いことから電気・電子製品や産業機械用の電線被覆材として適している。従来から難燃化の方法としてハロゲンを含有した難燃剤が使用されてきたが成形加工機の腐食やダイオキシンによる環境問題から敬遠されるようになった。
- [0003] また、リン酸エステル等のリン系難燃剤は樹脂中へ溶解するので耐熱性の目安である融点を下げってしまう上に成形品から滲み出てくるブリードアウト現象が生じる。さらに、猛毒なホスフィンガスの発生を懸念してリン系難燃剤をも避ける傾向となった。ハロゲンとリンを含有しないノンハロゲン・ノンリン難燃剤としては水酸化マグネシウム等の金属水酸化物があるが50%以上添加しないと難燃効果が上がらず、機械的性質や耐水性が著しく低下する。

[0004] メラミンシアヌレートに代表されるトリアジン骨格を有する難燃剤を添加した難燃性ポリエステルエラストマー組成物が、例えば、特開平10-25401号公報に開示されているが、ポリエステルエラストマーに適したメラミンシアヌレートの表面処理については言及されておらず、また電線、ワイヤー被覆材における耐熱性や、配合物間の相容化や樹脂組成物の加工性を向上させる効果を有するエポキシ化スチレンージエン系エラストマーの使用についても言及していない。

[0005] さらに、上記公報においては、最近問題とされている電線と被覆材または被覆材同士の接触時の摩擦抵抗についても全く考慮されていない。このように電線、ワイヤー被覆材としては融点に特徴付けられる熱的性質やエラストマーとしての機械特性を維持したままハロゲンおよびリンを含有しない難燃化、つまりノンハロゲン・ノンリン難燃化ポリエステルエラストマーが望まれている。しかも、これまでは重要視されていなかったが被覆層がますます薄くなる傾向にあることから、電線と被覆材または被覆材同士の擦れなど電線製造中や電線使用中において被覆材の摩耗、摺動の問題が発生している。よって、摩擦・磨耗特性が改善された接触時の摩擦抵抗が少ない被覆材が求められている。

特許文献1:特開平10-25401号公報(段落0059~0061、実施例)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的はハロゲンおよびリンを含む難燃剤を使用しないノンハロゲン・ノンリン難燃化とエラストマーとしての機械的性質および高融点、すなわち、耐熱性を有し、しかも被覆材同士の接触時の摩擦抵抗の少ない、特に、耐熱性電線用被覆材に好適なポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は前記従来技術に鑑みて、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明の第1は、示差走査熱量計における融解ピーク温度が210℃以上の(A)ポリアルキレンアリレートーラクトン共重合体エラストマーおよび(B)表面処理されたメラミンシアヌレートからなる組成物100重量部に(C)相溶化剤0.1重量部

以上10重量部未満を添加してなる難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。

[0009] 本発明の第2は、難燃化電線または難燃化ワイヤー被覆用である上記発明1記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。

[0010] 本発明の第3は、アリレートがテレフタレートである上記発明1または2に記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。

[0011] 本発明の第4は、ポリアルキレンアリレートーラクトン共重合体エラストマー(A)において、アルキレンアリレート単位とラクトン単位との割合が、前者／後者(重量比) = 55／45～93／7である上記発明1～3のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。

[0012] 本発明の第5は、(B)がポリビニルアルコールで表面処理されたメラミンシアヌレートである上記発明1～4のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。

[0013] 本発明の第6は、成分(A)と成分(B)との割合が、前者／後者(重量比) = 95／5～60／40である上記発明1～5のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。

[0014] 本発明の第7は、相溶化剤(C)が、エポキシ化スチレンージエン系エラストマーである上記発明1～6のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。

[0015] 本発明の第8は、スラスト形摩擦磨耗試験(JIS K7218)において摩擦係数が0.2以下である上記発明1～7のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。

発明の効果

[0016] 本発明により、環境に極めて優しいノンハロゲン・ノンリンの難燃化材料が提供される。本発明の組成物は、耐熱環境条件に適した熱的性質と機械的性質および耐摩耗性を有する、特に電線およびワイヤー被覆用に好適なノンハロゲン・ノンリンの難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物である。

発明の詳細な説明

[0017] 以下、本発明を詳しく説明する。

[0018] 本発明で使用される成分(A)であるポリアルキレンアリレート(例えば、ポリアルキレンテレフタレート)ーラクトン共重合体エラストマーとは、ポリアルキレンテレフタレート(例えば、ポリブチレンテレフタレートやポリエチレンテレフタレートなどのポリC₂₋₄アルキレンテレフタレート)、ポリシクロアルキルジアルキレンテレフタレート(ポリシクロヘキシルジメチレンテレフタレートなど)および／またはポリアルキレンナフタレート(例えば、ポリエチレンナフタレートなど)等の芳香族ポリエステル単位(又はアルキレンアリレート単位又はポリアルキレンアリレート単位)をハードセグメントとし、 ϵ -カプロラクトン、メチル化 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトン等のラクトン類の単独重合体もしくは共重合体単位(又はラクトン単位又はポリラクトン単位又は脂肪族ポリエステル単位)がソフトセグメントとして結合されたブロックあるいはマルチブロック共重合体であり、後記するような装置を用いてポリマー同士の溶融重縮合で得ることができる。ソフトセグメントとして、好ましくはポリカプロラクトンである。なお、ソフトセグメントを形成させるためのラクトン類はモノマー状態で用いてもよい。

[0019] なお、アルキレンアリレート単位(結晶性芳香族ポリエステル単位)は、単独又は複数のアルキレンアリレート単位で構成されていてもよい。

[0020] これらのポリアルキレンアリレートーラクトン共重合体エラストマーは、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

[0021] なお、前記エラストマーは、示差走査熱量計において、210℃以上の融解ピークを有する限り、ソフトセグメントが、ラクトン単位(ラクトン類の単独又は共重合体)以外の単位、例えば、ラクトン単位(ラクトン類の単独又は共重合体)以外の脂肪族ポリエステル単位(例えば、ポリエチレンアジペート単位などの脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とで構成された単位、ポリ乳酸単位などのヒドロキシカルボン酸の単独又は共重合体で構成された単位など)、ポリエーテル単位(例えば、ポリエチレングリコール単位、ポリプロピレングリコール単位、ポリテトラメチレンエーテルグリコール単位などのポリC₂₋₄アルキレングリコール単位など)、ポリカーボネート単位(例えば、ポリジメチルトリメチレンカーボネート単位などの脂肪族ポリカーボネート単位)などで構成さ

れていてもよい。これらの単位は、単独で又は2種以上組み合わせて前記エラストマー(又はソフトセグメント)が有していてもよい。

- [0022] 好ましいポリアルキレンアリレートーラクトン共重合体エラストマーには、アリレートがテレフタレートであるエラストマー、すなわち、ポリアルキレンテレフタレート(特に、ポリブチレンテレフタレート)単位を少なくとも含む芳香族ポリエステル単位をハードセグメントとするエラストマーなどが含まれる。
- [0023] なお、前記エラストマーにおいて、アルキレンアリレート単位(又は芳香族ポリエステル単位又はハードセグメント)と、ラクトン単位(又はポリラクトン単位又はソフトセグメント)との割合は、芳香族ポリエステル単位の種類などに応じて、前者/後者(重量比) = 5/95~95/5(例えば、20/80~95/5)、好ましくは40/60~93/7(例えば、50/50~92/8)、さらに好ましくは60/40~90/10(例えば、62/38~88/12)、通常55/45~93/7(例えば、65/35~90/10、好ましくは70/30~85/15)程度であつてもよい。
- [0024] また、前記エラストマーの示差走査熱量計における融解ピーク温度は、210℃以上であればよく、例えば、210~260℃、好ましくは210~240℃、さらに好ましくは210~230℃(例えば、212~220℃)程度であつてもよい。
- [0025] 本発明の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物に使用するには示差走査熱量計における融解ピーク温度が210℃以上のポリアルキレンアリレートーラクトン共重合体エラストマーを使用するため、例えば、ポリブチレンテレフタレートとポリカプロラクトンの共重合体ならばポリブチレンテレフタレートの重量比率は80%以上、好ましくは、90%以上であつてもよい。
- [0026] 本発明で使用される成分(A)である融解ピーク温度が210℃以上のポリアルキレンアリレートーラクトン共重合体エラストマーの数平均分子量(GPC)は、例えば、20,000~400,000(例えば、30,000~300,000)、好ましくは40,000~200,000(例えば、40,000~150,000)、さらに好ましくは40,000~120,000程度である。この成分(A)については、例えば、特開平10-237167号公報、特開平10-237179号公報等が開示されているものを用いてもよい。
- [0027] 本発明で使用される成分(B)である表面処理されたメラミンシアヌレートとしては、

例えば、表面処理剤[例えば、水溶性高分子及び／又は界面活性剤(例えば、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤など)など]で表面処理されたメラミンシアヌレートなどが挙げられる。前記界面活性剤のHLB値は、1～8、好ましくは2～7程度であってもよい。

[0028] 水溶性高分子で表面処理されたメラミンシアヌレートにおいて、水溶性高分子としては、合成水溶性樹脂{例えば、ポリアルキレングリコール(例えば、ポリエチレングリコールなど)、ビニルアルコール系樹脂[例えば、ポリビニルアルコール、脂肪酸ビニルエステル(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど、通常、酢酸ビニル)と共重合性単量体(エチレンなどの $\alpha-C_{2-4}$ オレフィン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、アルキルビニルエーテル類、ビニルピロリドンなど)との共重合体のケン化物(例えば、エチレンービニルアルコール共重合体など)など]、水溶性アクリル系樹脂、水溶性スチレン系樹脂、ポリビニルピロリドンなど}、半合成水溶性樹脂[例えば、セルロース誘導体(ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのアルキルーヒドロキシアルキルセルロースなどのヒドロキシル基を有するセルロース誘導体、カルボキシメチルセルロースなどのカルボキシアルキルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースなどのアルキルセルロースなどのセルロースエーテル類など)など]などが挙げられる。これらの水溶性高分子は単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

[0029] ビニルアルコール系樹脂(特に、ポリビニルアルコール)のケン化度は、例えば、75～99モル%、好ましくは80～98.5モル%、さらに好ましくは85～98モル%程度であってもよい。また、ビニルアルコール系樹脂の重合度(平均重合度)は、例えば、200以上(例えば、200～5000)、好ましくは250～5000、さらに好ましくは300～3000程度であってもよい。

[0030] これらの水溶性高分子のうち、ビニルアルコール系樹脂及び／又はセルロースエーテル類が好ましく、特に、表面処理されたメラミンシアヌレートは、ポリビニルアルコールで表面処理されたものであることが好ましい。

- [0031] なお、表面処理されたメラミンシアヌレートは、例えば、表面処理剤（例えば、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子）を、メラミンおよびシアヌール酸と共に水に分散させ、室温下又は加温下（例えば、50～95℃、好ましくは80～90℃程度）で、メラミンとシアヌール酸とを反応させ、得られたメラミンシアヌレートの水分散スラリーを乾燥（例えば、噴霧乾燥する）ことにより得ることができる。
- [0032] 表面処理されたメラミンシアヌレートにおいて、メラミンとシアヌール酸との割合は、前者／後者（モル比）＝1／0.7～1／1.4程度であつてもよい。また、前記水分散スラリーにおいて、水の量は、メラミンおよびシアヌール酸の総量100重量部に対して、例えば、200～1100重量部、好ましくは300～1000重量部程度であつてもよい。
- [0033] また、表面処理されたメラミンシアヌレートにおいて、表面処理剤（例えば、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子）の割合（添加量、混合量）は、メラミンおよびシアヌール酸の総量100重量部に対して、例えば、0.1～10重量部、好ましくは0.2～2重量部程度であつてもよい。
- [0034] 表面処理されたメラミンシアヌレート（例えば、ポリビニルアルコールで表面処理されたメラミンシアヌレート）の平均粒子径は、1～80 μm 、好ましくは5～75 μm 、さらに好ましくは10～70 μm （例えば、30～60 μm ）程度であることが好ましい。未処理メラミンシアヌレートやシリカ処理したメラミンシアヌレートは成分(A)であるポリアルキレンテレフタレートーラクトン共重合体エラストマーへ添加してもポリエステルエラストマー樹脂組成物の機械的性質の低下が著しい。また、表面処理されたメラミンシアヌレートでも粒子径が1 μm 未満のものは凝集するため、成分(A)であるポリアルキレンテレフタレートーラクトン共重合体エラストマーへの分散性が悪く、80 μm を超えるものはポリエステルエラストマー樹脂組成物の機械的性質を損なう。
- [0035] 本発明で使用する成分(B)である表面処理されたメラミンシアヌレートは、例えばポリビニルアルコールで表面処理されたものは、ポリビニルアルコールの水溶性を利用してメラミンシアヌレート粉体の熱抽出成分を分析することにより、未処理のメラミンシアヌレートと識別することができる。
- [0036] 成分(A)であるポリアルキレンテレフタレートーラクトン共重合体と成分(B)である表面処理されたメラミンシアヌレートの配合比率は重量比で成分(A)／成分(B)＝95

／5～60／40(例えば、93／7～63／37)、好ましくは92／8～65／35(例えば、90／10～70／30)、さらに好ましくは88／12～73／27(例えば、85／15～75／25)である[成分(A)と成分(B)の合計は100重量%である]。成分(A)／成分(B)が95／5未満では、難燃効果が発現せず、逆に成分(A)／成分(B)が60／40を超えるとエラストマーとしての機械的性質が損なわれることとなり、いずれも好ましくない。

[0037] 本発明の組成物は、さらに、相溶化剤(C)を含んでいる。相溶化剤としては、例えば、例えば、オキサゾリン化合物、変性基(カルボキシ基、酸無水物基、エポキシ基、オキサゾリニル基など)で変性された変性樹脂、ジエン又はゴム含有重合体[例えば、ジエン系単量体(ブタジエン、イソプレンなどの置換基を有していてもよいC₄₋₂₀共役ジエンなど)の単独重合体、ジエン系単量体と共重合性単量体(スチレンなどの芳香族ビニル単量体、(メタ)アクリル系単量体、マレイミド系単量体など)との共重合により得られるジエン系共重合体(ランダム共重合体など);アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)などのジエン系グラフト共重合体;スチレン-ブタジエン(SB)ブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエン(SB)ブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、水素化(スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン)ブロック共重合体などのジエン系ブロック共重合体又はそれらの水素添加物など]、前記変性基(エポキシ基など)で変性したジエン又はゴム含有重合体などが例示できる。これらの相溶化剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0038] これらの相溶化剤のうち、エポキシ化スチレン-ジエン系エラストマー(エポキシ変性スチレン-ジエン系共重合体)が好ましい。本発明の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物中の成分(C)であるエポキシ化スチレン-ジエン系エラストマーとは、スチレン-ブタジエンまたはイソプレン共重合体などのジエン成分に含まれる不飽和と二重結合部分をエポキシ化したものである。

[0039] 代表的な前記ジエン成分(スチレン-ジエン系共重合体)としては、スチレン-ジエン系ブロック共重合体、例えば、スチレン-ブタジエン(SB)ブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエン-スチ

レンブロック共重合体(SEBS)、水素化スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体などの共役ジエンブロック(又はその部分水素添加ブロック)と、スチレンブロック(又は芳香族ビニルブロック)とで構成されたスチレンー共役ジエン系ブロック共重合体などが含まれる。

- [0040] エポキシ化スチレンージエン系エラストマー(エポキシ変性スチレンージエン系ブロック共重合体)において、スチレン(又は芳香族ビニル)ブロックと共役ジエンブロック(又はその水素添加ブロック)との割合(重量比)は、例えば、前者/後者=5/95~90/10、好ましく10/90~85/15(例えば、25/75~80/20程度)、通常40/60~85/15(例えば、50/50~80/20程度)であつてもよい。
- [0041] また、エポキシ化スチレンージエン系エラストマーは、二重結合の一部又は全部がエポキシ化されていてもよい。なお、エポキシ化スチレンージエン系エラストマーにおいて、エポキシ基の割合は、オキシランの酸素濃度として、例えば、0.1~8重量%(例えば、1~5重量%)程度であつてもよく、エポキシ当量は、例えば、300~1000、好ましくは500~900程度であつてもよい。
- [0042] ブロック共重合体の分子構造は、直線状、分岐状、放射状あるいはこれらの組み合わせであつてもよい。ブロック共重合体のブロック構造としては、例えば、モノブロック構造、テレブロック構造などのマルチブロック構造、トリチェインラジアルテレブロック構造、テトラチェインラジアルテレブロック構造などが例示できる。
- [0043] このようなエポキシ化スチレンージエン系エラストマーは、例えば、ダイセル化学工業(株)製「エポフレンドシリーズ」などの市販品を利用することもできる。この熱可塑性スチレンージエン系エラストマーについては、例えば、特開平10-278207号公報、特開平10-245475号公報、特開平10-168273号公報等が開示されているエラストマーを用いてもよい。
- [0044] この熱可塑性スチレンージエン系エラストマーは主鎖にエポキシ基を有するためポリエステル類との相容性がよく、耐衝撃性や成形加工性も向上する。ただし、摩擦係数が0.2を越えるほど添加すると電線ワイヤー被覆材の磨耗が著しくなる。成分(C)の添加量は成分(A)であるポリアルキレンテレフタレートーラクトン共重合体エラストマーと成分(B)である表面処理されたメラミンシアヌレートの配合比率によるが、成分

(A)と成分(B)の合計量100重量部に対して0.1重量部以上10重量部未満であれば本発明の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物における摩擦係数を0.2以下に抑えることができる。成分(C)の添加量は成分(A)と成分(B)の合計量100重量部に対して、例えば、0.2～8重量部(例えば、0.3～7重量部)、好ましくは0.5～5重量部、さらに好ましくは0.7～4重量部(例えば、1～3重量部)である。添加量が0.1重量部未満では、引張破断伸びが小さい上、耐熱性も低く、逆に10重量部以上では摩擦係数が大きくなり、いずれも好ましくない。

[0045] また、成分(C)の割合(添加量)は、成分(A)100重量部に対して、例えば、0.2～10重量部(例えば、0.3～9重量部)、好ましくは0.4～8重量部(例えば、0.6～6重量部)、さらに好ましくは0.8～5重量部(例えば、1～3重量部)程度であってもよい。

[0046] なお、本発明における摩擦係数というのは、速度100mm/秒以上、荷重500g以上の条件下におけるスラスト形摩擦磨耗試験(JIS K7218)によるものである。また、本発明の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物から成形されたJISK7113による2号形試験片を用いた場合の引張破断伸度は通常300%以上(例えば、400%以上)となる。前記引張破断伸度は、300%以上であればよく、例えば、300～1000%、好ましくは350～900%、さらに好ましくは400～800%(例えば、550～750%)程度であってもよい。

[0047] 本発明の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を製造するには、公知の方法を用いることができる。例えば、所定量の各成分(A)、(B)、(C)をヘンシェルミキサー、タンブラーブレンダー、ニーダー等の混合機で予備混合した後、押出機で混練したり、加熱ロール、バンバリーミキサーで熔融混練した後、ペレット化または粉碎処理することにより製造することができる。被覆電線の加工に関しては、公知のいずれの加工方法を用いてもよく、押出成形、プレス加工など、本発明は被覆電線の加工法に限定されるものではない。

[0048] 本発明の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物には必要に応じて安定剤、滑剤、結晶核剤、帯電防止剤、導電剤、着色剤、耐衝撃改良剤などを添加してもよいがハロゲン、リンを含有した難燃剤を添加することはなく、速度100mm/秒以上、

荷重500g以上の条件下によるスラスト形摩擦磨耗試験においてポリエステル類との摩擦係数を0.2以下(例えば、0.05～0.2、好ましくは0.05～0.15、さらに好ましくは0.05～0.1、通常0.08～0.2程度)に抑えることが好ましい。0.2を超える摩擦係数では、本発明の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物を成形して、例えば、電線被覆材として使用した場合、接触抵抗により電線被覆材が磨耗する可能性が生じる。近年、電線被覆層厚みはますます薄くなっているため、摩擦係数が低いことは極めて価値が高い。

- [0049] さらに、本発明の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で他の熱可塑性樹脂(例えばアクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体など)、軟質熱可塑性樹脂(例えばエチレン／エチルアクリレート、エチレン／酢酸ビニル共重合体など)を添加することも出来る。これらの樹脂は1種のみでなく2種以上を併用してもよい。他の熱可塑性樹脂の添加量は、ポリエステルエラストマー樹脂組成物100重量部に対して、50重量部未満、好ましくは30重量部未満である。他の熱可塑性樹脂の全体の添加量が50重量部以上になると本発明の目的が損なわれる。

産業上の利用可能性

- [0050] 本発明の組成物は、耐熱性が高く、繊維、フィルムなどの各種材料として利用でき、特に、電線、ワイヤーなどの被覆材などとして好適に利用できる。

実施例

- [0051] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[評価方法]

引張破断伸度:JIS K7113に基づいて測定した。

- [0052] 融解ピーク温度:示差走査熱量計(10℃/min)を用いて測定した。

- [0053] 酸素指数(難燃性):JIS K7201に基づいて測定した。

- [0054] 摩擦係数:JIS K7218(試験速度100mm/S、荷重500g)に基づいて測定した

。

[0055] 耐熱性:170℃、3日オープン加熱後の引張破断伸度である。

[0056] 成形加工性: 溶融粘度(押出機の消費電力)で比較した。

[使用原料]

ポリエステルエラストマー:

(PBT/PCL-1)

溶融重縮合で得られた融解ピーク温度(表中では、融点と記す)215℃のポリブチレンテレフタレートとポリカプロラク톤のブロック共重合体(ポリブチレンテレフタレート/ポリカプロラク톤の重量比率80/20、東洋紡績社のペルブレンS3001)

(PBT/PCL-2)

溶融重縮合で得られた融解ピーク温度200℃のポリブチレンテレフタレートとポリカプロラク톤のブロック共重合体(ポリブチレンテレフタレート/ポリカプロラク톤の重量比率60/40、東洋紡績社のペルブレンS1001)

(PBT/PTMG-1)

溶融重縮合で得られた融解ピーク温度215℃のポリブチレンテレフタレートとポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのブロック共重合体[ポリブチレンテレフタレート/ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの重量比率80/20、東洋紡績社のペルブレンP150B]

(MC610)

ポリビニルアルコールで表面処理されたメラミンシアヌレート[日産化学工業(株)製、MC610]

(MC600)

未処理メラミンシアヌレート[日産化学工業(株)製、MC600]

(ESBS)

エポキシ化熱可塑性スチレン-ジエン系エラストマー[ダイセル化学工業(株)製、エポフレンドAT501]

[試作および試験片の作製]

表1記載の配合(重量比率)で原料を混合し30mmφ2軸押出機を使用して240℃

で熔融混練してペレット化した。これを用いて上記評価方法に記載した規格に従って各種試験用試験片を作製した。

[0057] [表1]

表 1

<配合>		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
PBT/PCL-1 (融点 215℃)		90	85	87			90	80
PBT/PCL-2 (融点 200℃)					90			
PBT/PTMG-1 (融点 215℃)						90		
MC610		10	15	10	10	10		10
MC600							10	
ESBS		1	1	3				10
<物性>								
融解ピーク温度	℃	215	215	215	200	215	215	214
引張破断伸び	%	630	580	700	600	500	190	700
耐熱性 170℃×3 日	%	520	500	660	470	脆性破壊	150	500
摩擦係数		0.11	0.17	0.19	0.65	0.20	0.55	0.77
酸素指数		26	27	25	26	26	26	24

表から分かるように、融解ピーク温度が210℃以上となるような成分(A)であるポリアルキレンテレフタレート-ラクトン共重合体エラストマーをベースとして成分(B)である表面処理したメラミンシアヌレートと成分(C)であるエポキシ化した熱可塑性スチレン-ジエン系エラストマーを所定量添加すれば、高耐熱性、低摩擦係数、機械的性質の優れた、特に、電線、ワイヤー被覆用に好適な難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物が得られる。

請求の範囲

- [1] 示差走査熱量計における融解ピーク温度が210℃以上の(A)ポリアルキレンアリレート-ラクトン共重合体エラストマーおよび(B)表面処理されたメラミンシアヌレートからなる組成物100重量部に(C)相溶化剤0.1重量部以上10重量部未満を添加してなる難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [2] 難燃化電線または難燃化ワイヤー被覆用である請求項1記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [3] アリレートがテレフタレートである請求項1または2に記載の難燃化ポリエステルエラストマー組成物。
- [4] ポリアルキレンアリレート-ラクトン共重合体エラストマー(A)において、アルキレンアリレート単位とラクトン単位との割合が、前者/後者(重量比) = 55/45~93/7である請求項1~3のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー組成物。
- [5] (B)がポリビニルアルコールで表面処理されたメラミンシアヌレートである請求項1~4のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [6] 成分(A)と成分(B)との割合が、前者/後者(重量比) = 95/5~60/40である請求項1~5のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [7] 相溶化剤(C)が、エポキシ化スチレン-ジエン系エラストマーである請求項1~6のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [8] スラスト形摩擦磨耗試験(JIS K7218)において摩擦係数が0.2以下である請求項1~7のいずれかに記載の難燃化ポリエステルエラストマー樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/00 (2006.01), **C08K9/04** (2006.01), **C08L15/00** (2006.01)

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)

C08L67/00-02, C08L67/04

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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	JP 10-25401 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 January, 1998 (37.01.98), Claims 1, 3, 5 (Family: none)	1-8
A	JP 5-302022 A (Toray Industries, Inc.), 16 November, 1993 (16.11.93), Claim 1 (Family: none)	1-8

☐ 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
02 February, 2006 (02.02.06)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2006 (14.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L67/00(2006.01), C08K9/04(2006.01), C08L15/00(2006.01)

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. C08L67/00-02, C08L67/04

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
A	J P 10-25401 A (東洋紡績株式会社) 1998. 01. 27、【請求項1】、【請求項3】、【請求項5】 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 5-302022 A (東レ株式会社) 1993. 11. 16、【請求項1】 (ファミリーなし)	1-8

☐ 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

02. 02. 2006

国際調査報告の発送日

14. 02. 2006

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)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268