

(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
2025年3月20日(20.03.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/057720 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 67/00 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡エムシー株式会社内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/030450

(22) 国際出願日: 2024年8月27日(27.08.2024)

(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 2023-150208 2023年9月15日(15.09.2023) JP

(71) 出願人: 東洋紡エムシー株式会社(TOYOBO MC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 小倉 光(OGURA, Hikaru); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡エムシー株式会社内 Shiga (JP). 赤石 卓也(AKAISHI, Takuya); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡エムシー株式会社内 Shiga (JP). 中島 彩乃(NAKASHIMA, Ayano); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡エムシー株式会社内 Shiga (JP). 玉城 勇気(TAMASHIRO, Yuki); 〒5200292 滋

(74) 代理人: 風早 信昭, 外(KAZAHAYA, Nobuaki et al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目6番20号 新栄ビル 6階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: POLYESTER ELASTOMER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリエステルエラストマー樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a polyester elastomer resin composition which can produce a molded article having excellent sound squeaking resistance and abrasion resistance while maintaining mechanical properties, wherein a lubricant does not dissolve in water even when the molded article is washed with water and does not dissolve even when the molded article is washed with a non-polar solvent (heptane). The polyester elastomer resin composition contains 0.1-5 parts by mass of a polyoxytetramethylene polyoxyethylene glycol (B) per 100 parts by mass of a polyester elastomer (A) composed of: a hard segment made of a polyester containing an aromatic dicarboxylic acid and an aliphatic and/or alicyclic diol as constituent components; and at least one soft segment selected from an aliphatic polyether, an aliphatic polyester, and an aliphatic polycarbonate.

(57) 要約: 機械物性を保持しつつ、成形品の水洗浄時においても滑剤が水溶解せず、成形品の無極性溶媒(ヘプタン)洗浄時においても滑剤が溶解せず、耐音鳴き性および耐摩耗性に優れたポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び/又は脂環族ジオールを構成成分とするポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種のソフトセグメントとで構成されているポリエステルエラストマー(A)100質量部に対して、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール(B)0.1~5質量部を含有するポリエステルエラストマー樹脂組成物。

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 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、ポリエステルエラストマー樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明は、機械物性を保持しつつ、該ポリエステルエラストマー樹脂組成物からなる成形品の水洗浄時においても滑剤が水溶解せず、成形品の無極性溶媒（ヘプタン）洗浄時においても滑剤が溶解せず、耐音鳴き性および耐摩耗性に優れたポリエステルエラストマー樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、熱可塑性ポリエステルエラストマーに耐摩耗性を付与するため、脂肪酸アミド化合物などの固体滑剤を配合することが検討されている（特許文献 1、2 参照）。また、液体滑剤として、単一のポリエーテルや、異なる 2 種類以上のアルキレン単位からなる共重合ポリエーテルを少量配合することが検討されている（特許文献 3、4 参照）。

[0003] 特許文献 1、2 のような固体滑剤を添加する方法では、固体滑剤が成形品表面に素早くブリードアウトし、短期的な耐摩耗性を付与することはできるものの、長期的な摺動試験時に表面に存在する固体滑剤が削りとられてしまい、持続した耐摩耗性を発揮することができない。また、成形品表面の滑剤が削りとられた箇所に水が存在すると、成形品表面での摩擦状態に局所的にばらつきが生じ、振動音となり、音鳴きと呼ばれる現象が発生する。

[0004] 特許文献 3、4 のような単一のポリエーテルを添加する方法では、長期的に継続して成形品表面に滑剤が残存するものの、配合されているポリエーテル成分が親水性を示すため、成形品表面を水洗浄した際に、水に溶解または流されてしまい、成形品表面から容易に滑剤が削りとられてしまい、摺動開始時に音鳴きが発生するといった課題があった。

[0005] この課題に対して、脂肪酸アミド化合物などの固体滑剤と、エチレンオキシド単位とプロピレンオキシド単位からなる共重合ポリエーテルの液体滑剤

とを併用して使用するポリエステルエラストマー樹脂組成物が提案されている（特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平5－279557号公報
特許文献2：特開2000－186765号公報
特許文献3：特開2000－159991号公報
特許文献4：特開2001－106885号公報
特許文献5：特許第6844687号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献5のポリエステルエラストマー樹脂組成物は、水洗浄後の耐音鳴き性に対しては、ある程度の効果を有する。しかしながら、より高度な耐音鳴き性が求められる成形品に対しては、水洗浄後の耐音鳴き性だけではなく、無極性溶媒（ヘプタン）洗浄後の耐音鳴き性も要求されるようになってきている。従来の技術では、このような2種類の洗浄溶媒に対する耐音鳴き性は達成できないことが分かった。
- [0008] 本発明は、かかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的は、機械物性を保持しつつ、長期的に継続して耐摩耗性を得ることができ、成形品の水洗浄においても滑剤が水溶解せず、成形品のヘプタン洗浄においても滑剤が溶解せず、洗浄後の耐音鳴き性に優れたポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコールを滑剤として使用することで、水洗浄時およびヘプタン洗浄時にも成形品表面から容易に脱離することなく、洗浄後の耐音鳴き性および長期的に安定した耐摩耗性を達成することができ

きることを見出し、本発明の完成に至った。

[0010] 即ち本発明は、以下の通りである。

[1] 芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び／又は脂環族ジオールを構成成分とするポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリカーボネートから選ばれる少なくとも１種のソフトセグメントとで構成されているポリエステルエラストマー（Ａ）１００質量部に対して、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（Ｂ）０．１～５質量部を含有することを特徴とするポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[2] 前記ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（Ｂ）の数平均分子量が８００～４０００である、[1]に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[3] 前記ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（Ｂ）のテトラメチレンオキシド単位とエチレンオキシド単位の比率が、１０：９０～９０：１０（モル比）である、[1]又は[2]に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[4] 前記ポリエステルエラストマー（Ａ）のソフトセグメントが、脂肪族ポリエーテルである、[1]又は[2]に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[5] ポリエステルエラストマー（Ａ）１００質量部に対して、さらにポリアミド樹脂（Ｃ）０．５～１０質量部を含有する、[1]又は[2]に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[6] ポリエステルエラストマー（Ａ）１００質量部に対して、さらに増粘剤（Ｄ）０．１～５質量部を含有し、前記増粘剤（Ｄ）がエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物である、[1]又は[2]に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[7] J I S K 7 2 1 0 に規定された熱可塑性プラスチックの流れ試験方法に準じて測定された２３０℃、荷重２．１６ｋｇでのメルトフローレイト

(MFR) 値が、3 g / 10 分以下である、[1] 又は [2] に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。

発明の効果

[0011] 本発明のポリエステルエラストマー樹脂組成物は、液体の特定の滑剤が、該ポリエステルエラストマー樹脂組成物からなる成形品の表層に安定してブリードアウトし、水洗浄時およびヘプタン洗浄時にも成形品表面から容易に脱離することなく、洗浄後の耐音鳴き性および長期的に安定した耐摩耗性を達成することができる。

発明を実施するための形態

[0012] [ポリエステルエラストマー (A)]

本発明で使用するポリエステルエラストマー (A) は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び／又は脂環族ジオールを構成成分とするポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種のソフトセグメントとで構成されている。

[0013] ハードセグメントのポリエステルを構成する芳香族ジカルボン酸は、通常の芳香族ジカルボン酸が広く用いられ、特に限定されないが、主たる芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸（異性体の中では2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい）であることが望ましい。これらの芳香族ジカルボン酸の含有量は、ハードセグメントのポリエステルの構成する全ジカルボン酸中、70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることがさらに好ましく、100モル%であっても良い。テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分としては、ジフェニルジカルボン酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの脂環族ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸

などが挙げられる。これらの酸成分は、ポリエステルエラストマー（A）の融点を大きく低下させない範囲で用いられ、その量は全酸成分の30モル%以下が好ましく、より好ましくは20モル%以下であり、さらに好ましくは10モル%以下であり、0モル%であっても良い。これらジカルボン酸をポリエステルエラストマーの原料として用いる場合は、ジカルボン酸のエステル体であっても良い。例えば、原料としては、テレフタル酸も使用可能であり、テレフタル酸ジメチルも使用可能である。

[0014] ハードセグメントのポリエステルを構成する脂肪族又は脂環族ジオールは、一般の脂肪族又は脂環族ジオールが広く用いられ、特に限定されないが、主として炭素数2～8のアルキレングリコール類であることが望ましい。具体的にはエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。これらの中では、1,4-ブタンジオール又は1,4-シクロヘキサジメタノールが好ましく、1,4-ブタンジオールがより好ましい。

[0015] 上記のハードセグメントのポリエステルを構成する成分としては、ブチレンテレフタレート単位（テレフタル酸と1,4-ブタンジオールからなる単位）あるいはブチレンナフタレート単位（2,6-ナフタレンジカルボン酸と1,4-ブタンジオールからなる単位）よりなるものが、物性、成形性、コストパフォーマンスの点より好ましい。

[0016] ソフトセグメントは、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、及び脂肪族ポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種である。脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、ポリ（トリメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。

[0017] また、脂肪族ポリエステルとしては、ポリ（ ϵ -カプロラクトン）、ポリエナントラクトン、ポリカプリロラクトン、ポリブチレンアジペートなどが挙げられる。これらの脂肪族ポリエーテルおよび／または脂肪族ポリエステルの中で、得られるポリエステルエラストマー（A）の弾性特性の点から、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加物、ポリ（ ϵ -カプロラクトン）、ポリブチレンアジペートなどが好ましく、これらの中でも特にポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールが好ましい。

[0018] また、脂肪族ポリカーボネートは、主として炭素数2～12の脂肪族ジオール残基からなるものであることが好ましい。これらの脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオールなどが挙げられる。特に、得られるポリエステルエラストマーの柔軟性や低温特性の点より炭素数5～12の脂肪族ジオールが好ましい。これらの成分は、以下に説明する事例に基づき、単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

[0019] 脂肪族ポリカーボネートジオールとしては、融点が低く（例えば、70℃以下）、かつガラス転移温度が低いものが好ましい。一般に、ポリエステルエラストマーのソフトセグメントを形成するのに用いられる1,6-ヘキサンジオールからなる脂肪族ポリカーボネートジオールは、ガラス転移温度が-60℃前後と低く、融点も50℃前後となるため、低温特性が良好なものとなる。その他にも、上記脂肪族ポリカーボネートジオールに、例えば、3-メチル-1,5-ペンタンジオールを適当量共重合して得られる脂肪族ポリカーボネートジオールは、元の脂肪族ポリカーボネートジオールに対してガラス転移点が若干高くなるものの、融点が低下もしくは非晶性となるため

、低温特性が良好な脂肪族ポリカーボネートジオールに相当する。また、例えば、1, 9-ノナンジオールと2-メチル-1, 8-オクタンジオールからなる脂肪族ポリカーボネートジオールは融点が30℃程度、ガラス転移温度が-70℃前後と十分に低いため、低温特性が良好な脂肪族ポリカーボネートジオールに相当する。

[0020] ポリエステルエラストマー（A）のソフトセグメントとしては、本発明の課題を解決する観点から、脂肪族ポリエーテルが好ましい。

[0021] ポリエステルエラストマー（A）は、テレフタル酸、1, 4-ブタンジオール、及びポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールを主たる成分とする共重合体であることが好ましい。ポリエステルエラストマー（A）を構成するジカルボン酸成分中、テレフタル酸が40モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。ポリエステルエラストマー（A）を構成するグリコール成分中、1, 4-ブタンジオールとポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールの合計が40モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。

[0022] 前記ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールの数平均分子量は、500～4000であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、エラストマー特性を発現しづらくなることがある。一方、数平均分子量が4000を超えると、ハードセグメントのポリエステル部分との相溶性が低下し、ブロック状に共重合することが難しくなる場合がある。ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールの数平均分子量は、800以上3000以下であることがより好ましく、1000以上2500以下がさらに好ましい。

[0023] 前記ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールの共重合量は、ポリエステルエラストマー（A）を構成する全グリコール成分に対して5～50モル%であることが好ましい。ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールは、

全グリコール成分に対して5モル%以上30モル%以下であることがより好ましく、5モル%以上20モル%以下であることがさらに好ましく、7モル%以上18モル%以下であることが特に好ましく、8モル%以上15モル%以下が最も好ましい。

[0024] ポリエステルエラストマー（A）において、ハードセグメントとソフトセグメントとの質量部比は、一般的に、ハードセグメント：ソフトセグメント＝30：70～95：5が好ましく、より好ましくは40：60～90：10、さらに好ましくは45：55～87：13、特に好ましくは50：50～85：15の範囲である。

[0025] ポリエステルエラストマー（A）の還元粘度は、後記する測定方法で測定した場合、0.5 dl/g以上3.5 dl/g以下であることが好ましい。0.5 dl/g未満では、樹脂としての耐久性が低くなる可能性があり、3.5 dl/gを超えると、射出成形などの加工性が不十分になる可能性がある。ポリエステルエラストマー（A）の還元粘度は、1.0 dl/g以上3.0 dl/g以下であることがより好ましく、1.5 dl/g以上2.8 dl/g以下であることがさらに好ましい。また、ポリエステルエラストマー（A）の酸価は200 eq/t以下が好ましく、50 eq/t以下がより好ましい。

[0026] 前記ポリエステルエラストマー（A）の融点は、150～230℃にあることが好ましく、より好ましくは175～210℃である。ポリエステルエラストマー（A）の融点が150℃未満の場合、ソフトセグメント量の多さが起因し、耐熱性が低下する可能性があり、230℃を超える場合、ハードセグメント量の多さが起因し、柔軟性が低下する可能性がある。

[0027] ポリエステルエラストマー（A）は、公知の方法（例えば、特開平10-182954号、国際公開第2007/072748号など）で製造することができる。例えば、ジカルボン酸の低級アルコールジエステル、過剰量の低分子量グリコール、およびソフトセグメント成分を触媒の存在下でエステル交換反応せしめ、得られる反応生成物を重縮合する方法、あるいはジカル

ボン酸と過剰量のグリコールおよびソフトセグメント成分を触媒の存在下でエステル化反応せしめ、得られる反応生成物を重縮合する方法、また、あらかじめハードセグメントを作っておき、これにソフトセグメント成分を添加してエステル交換反応によりランダム化せしめる方法、ハードセグメントとソフトセグメントを鎖連結剤でつなぐ方法、さらにポリ（ ϵ -カプロラクトン）をソフトセグメントに用いる場合は、ハードセグメントに ϵ -カプロラクトンモノマを付加反応させるなど、いずれの方法をとってもよい。

[0028] [ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）]

本発明で使用するポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）は、滑剤として、摩擦・摩耗特性を改善するために用いられるものである。ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）は、ポリオキシアルキレングリコール化合物であり、アルキレンオキシド単位がテトラメチレンオキシド単位とエチレンオキシド単位からなる化合物である。ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）の数平均分子量は、800～4000であることが好ましく、1200～4000であることがより好ましく、1500～3500が更に好ましい。数平均分子量が前記下限未満では、滑剤が成形品表面に析出（ブリードアウト）する速度が速すぎて、磨耗試験時に成形品表面から容易に滑剤が削りとられるおそれがある。換言すると、数平均分子量が前記下限以上であれば、滑剤が成形品表面に析出する速度が適度に速く、磨耗試験時に成形品表面から容易に滑剤が削りとられることもない。特に数平均分子量が1200以上であることで、この効果をより強く発揮できる。数平均分子量が前記上限を超えると、滑剤が成形品表面に析出する速度が遅すぎて、耐摩耗性、耐音鳴き性を十分に発揮できないおそれがある。数平均分子量は、後記する実施例の項の方法により測定できる。

[0029] ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）は、下記式（1）で表されるものを好ましく用いることができる。

[0030]

[化1]



[0031] 式(1)において、 a 、 b 、 n は1以上の整数を表す。(但し、角括弧内の繰り返しごとに、 a 、 b の値が異なることはかまわない。)このとき、テトラメチレンオキシド単位とエチレンオキシド単位の比率(テトラメチレンオキシド単位：エチレンオキシド単位)は、10：90～90：10(モル比)が好ましく、30：70～60：40(モル比)がより好ましい。また、テトラメチレンオキシド単位とエチレンオキシド単位は、ランダム状に共重合していることが好ましい。

[0032] ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール(B)の配合量は、用いられるポリエステルエラストマー(A)との親和性、あるいは最終的に得られる組成物の要求特性によって変わり得る。このポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール(B)は、2種類以上を併用してもかまわないし、他の滑剤成分と併用してもかまわない。以降で説明する各成分の配合量は、ポリエステルエラストマー樹脂組成物中の含有量となる。

[0033] ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール(B)の配合量は、上記ポリエステルエラストマー(A)100質量部に対して、0.1質量部～5質量部であり、好ましくは0.3質量部～5質量部であり、より好ましくは0.8質量部～4質量部である。0.1質量部未満では、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール(B)を添加することによって得られる作用効果(摩擦音や摩耗量の低減効果)が有意に発揮されない場合がある。また、5質量部を超えると、ポリエステルエラストマーの熔融粘度が著しく下がり成形できなかつたり、成形品の表面硬度や機械特性が低下したり、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール(B)

が成形体表面から著しくにじみ出し、外観を損ねたり、周辺部品へ飛散する等の悪影響が現れてくることがある。

[0034] ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）は、分子レベルで見ると、特性の異なる多くの種類の分子の集合体であるため、ポリエステルエラストマー中から徐々にブリードアウトしやすく、長期間にわたって耐摩耗性、消音性の効果を発揮することができる。

[0035] 水洗浄時に成形品表面からポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）が削りとられない理由は、次のように考えられる。ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）のテトラメチレンオキシド単位はポリエステルエラストマー（A）との相溶性に優れている。一方、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）のエチレンオキシド単位はポリエステルエラストマー（A）との相溶性に乏しい。したがって、ポリエステルエラストマー（A）とポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）の適度な相互作用によって、滑剤が成形品表層に安定してブリードアウトし、適度な相互作用によって、水洗浄時でも滑剤が残存する効果を発揮していると考えられる。

[0036] ヘプタン洗浄時に成形品表面からポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）が削りとられない理由は、次のように考えられる。ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）のエチレンオキシド単位はアルキレンオキシド単位中におけるエーテル基比率が高く、テトラメチレンオキシド単位と比較して、極性が高い。そのため、ヘプタンに対する溶解性が低く、ヘプタン洗浄時でも滑剤が残存する効果を発揮していると考えられる。

[0037] [ポリアミド樹脂（C）]

本発明で任意選択的に使用するポリアミド樹脂（C）は、ポリエステルエラストマーの耐熱老化性を向上させる役割を有する。ポリアミド樹脂（C）は、分子鎖中にアミド結合を有する高分子化合物であり、炭素数2～20の脂肪族炭化水素基またはその置換脂肪族炭化水素基、または炭素数6～16

の芳香族炭化水素基またはその置換芳香族炭化水素基を有するジアミンと、炭素数2～20の脂肪族炭化水素基またはその置換脂肪族炭化水素基、または炭素数6～16の芳香族炭化水素基またはその置換芳香族炭化水素基を有するジカルボン酸から得られるポリアミド、ラクタムから得られる重合体、 ω -アミノカルボン酸から得られる重合体などが挙げられる。例えば、アジピン酸、セバシン酸、リノール酸、ドデカンジオン酸などとエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどとの反応により得られる塩の重合体が挙げられ、これらの共重合体または2種類以上を組み合わせ使用してもよい。具体的には、ラクタム又は ω -アミノカルボン酸から得られる、ポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド7、ポリアミド8、ポリアミド9、ポリアミド11、ポリアミド12、ジアミンとジカルボン酸から得られる、ポリアミド66、ポリアミド69、ポリアミド610、ポリアミド611、ポリアミド612、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミドMXD6、これらの共重合体である、ポリアミド6/66、ポリアミド6/610、ポリアミド6/6T、ポリアミド6I/6T、ポリアミド6/66/12等が挙げられる。これらのポリアミド樹脂の中でもポリアミド6及び/又は2元あるいは3元以上の共重合ポリアミド樹脂を用いた場合に、より優れた効果が発現できる。ポリアミド樹脂(C)は、2元あるいは3元以上の共重合ポリアミド樹脂がより好ましい。

[0038] ポリアミド樹脂(C)は、アミン価が50～2000eq/tであることが好ましい。アミン価が上記範囲にあることで、ポリエステルエラストマーの耐熱老化性向上効果が大きくなる。アミン価は、70～1000eq/tであることがより好ましく、100～700eq/tであることがさらに好ましく、100～550eq/tであることが特に好ましい。

[0039] ポリアミド樹脂(C)の配合量は、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)100質量部に対して、0.5～10質量部であることが好ましい。ポリアミド樹脂(C)が、上記範囲より多いと、ポリエステルエラストマー(A)の本来の特性が損なわれるおそれがあり、上記範囲未満では、耐熱老化

性の向上効果が少ない。ポリアミド樹脂（C）の配合量は、ポリエステルエラストマー（A）100質量部に対して、1～7質量部がより好ましく、1～3質量部が更に好ましい。

[0040] [増粘剤（D）]

本発明で任意選択的に使用する増粘剤（D）は、ポリエステルエラストマー（A）の持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応し得る官能基を有する反応性化合物（以下、単に反応性化合物と称することがある）である。該官能基は、エポキシ基（グリシジル基）、酸無水物基、カルボジイミド基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、該官能基は1分子あたり2個以上含有することが好ましい。該官能基は、エポキシ基（グリシジル基）、またはカルボジイミド基がより好ましい。増粘剤（D）は、エポキシ化合物、及び／又はカルボジイミド化合物が特に好ましい。

[0041] エポキシ化合物は、2つ以上のエポキシ基を持つ多官能エポキシ化合物であり、具体的には、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官能、もしくは4官能のエポキシ化合物、またはトリアジン構造を骨格にもつ3官能のエポキシ化合物が好ましい。ポリエステルエラストマー（A）の溶液粘度上昇の程度や、ポリエステルエラストマー（A）の酸価を効率良く低下させることができる効果や、エポキシ自身の凝集・固化によるゲル化の発生程度を考慮すると、2官能または3官能のエポキシ化合物が好ましい。

[0042] カルボジイミド化合物は、1分子内にカルボジイミド基 ($-N=C=N-$ の構造) を2つ以上有するポリカルボジイミド化合物であればよく、例えば、脂肪族ポリカルボジイミド化合物、脂環族ポリカルボジイミド化合物、芳香族ポリカルボジイミド化合物やこれらの共重合体などが挙げられる。好ましくは脂肪族ポリカルボジイミド化合物又は脂環族ポリカルボジイミド化合物である。

[0043] ポリカルボジイミド化合物は、例えば、ジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素反応により得ることができる。ここで使用できるジイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサ-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 3, 5-トリイソプロピルフェニレン-2, 4-ジイソシアネートなどが挙げられる。これらは1種のみを用いてもよいし、2種以上を共重合させて用いることもできる。また、分岐構造を導入したり、カルボジイミド基やイソシアネート基以外の官能基を共重合により導入したりしてもよい。さらに、末端のイソシアネートはそのままでも使用可能であるが、末端のイソシアネートを反応させることにより重合度を制御してもよいし、末端イソシアネートの一部を封鎖してもよい。

[0044] ポリカルボジイミド化合物としては、特に、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサ-1, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどに由来する脂環族ポリカルボジイミドが好ましく、特に、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートに由来するポリカルボジイミドがよい。

[0045] ポリカルボジイミド化合物は、1分子あたり2～50個のカルボジイミド基を含有することが、安定性と取り扱い性の点で好ましい。より好ましくは1分子あたりカルボジイミド基を5～30個含有するのがよい。ポリカルボジイミド分子中のカルボジイミドの個数（すなわちカルボジイミド基数）は、ジイソシアネート化合物から得られたポリカルボジイミドであれば、重合度に相当する。例えば、21個のジイソシアネート化合物が鎖状につながって得られたポリカルボジイミドの重合度は20であり、分子鎖中のカルボジイミド基数は20である。通常、ポリカルボジイミド化合物は、種々の長さの分子の混合物であり、カルボジイミド基数は、平均値で表される。前記範囲のカルボジイミド基数を有し、室温付近で固形であると、粉末化できるので、ポリエステルエラストマー（A）との混合時の作業性や相溶性に優れ、均一反応性、耐ブリードアウト性の点でも好ましい。なお、カルボジイミド基数は、例えば、常法（アミンで溶解して塩酸で逆滴定を行う方法）を用いて測定できる。

[0046] ポリカルボジイミド化合物は、末端にイソシアネート基を有し、イソシアネート基含有率が0.5～4質量%であることが、安定性と取り扱い性の点で好ましい。より好ましくは、イソシアネート基含有率は1～3質量%である。特に、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートに由来するポリカルボジイミドであって、前記範囲のイソシアネート基含有率を有することが好ましい。なお、イソシアネート基含有率は常法（アミンで溶解して塩酸で逆滴定を行う方法）を用いて測定できる。

[0047] 増粘剤（D）の配合量は、ポリエステルエラストマー（A）100質量部に対して、0.1～5質量部であることが好ましい。0.1質量部未満であると、目標とした分子鎖延長効果が不十分であり、5質量部を超えると、増粘効果が過剰となり成形性に悪影響を与えたり、成形品の機械的特性に影響を与える傾向がある。増粘剤（D）がエポキシ化合物の場合、5質量部を超えると、エポキシ化合物の凝集硬化によって成形品表面に凸凹が生じることがある。増粘剤（D）がカルボジイミド化合物の場合、5質量部を超えると

、ポリカルボジイミド化合物の塩基性によりポリエステルエラストマー（A）の加水分解が生じ機械的特性に影響を与える傾向がある。

[0048] 増粘剤（D）は、エポキシ化合物とカルボジイミド化合物のどちらか一方を用いれば良い。また、増粘剤（D）は、エポキシ化合物とカルボジイミド化合物を併用することも可能であり、その場合、それぞれの含有量の上限は、エポキシ化合物とカルボジイミド化合物の含有割合に応じて、按分した含有量とする。例えば、エポキシ化合物とカルボジイミド化合物を50：50の質量比で用いる場合、エポキシ化合物の上限は2.5質量部、カルボジイミド化合物の上限は2.5質量部とすれば良い。

[0049] [その他の添加剤]

本発明の樹脂組成物には、上記の（A）～（D）成分以外に芳香族アミン系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系などの汎用の酸化防止剤を配合することができる。これらは2種以上を併用してもよい。芳香族アミン系酸化防止剤の具体例としては、フェニルナフチルアミン、4,4'-ジメトキシジフェニルアミン、4,4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、および4-イソプロポキシジフェニルアミンなどが挙げられる。

[0050] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、汎用の化合物が使用可能であるが、N, N'-ヘキサメチレン-ビス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸アミド）、テトラキス〔メチレン-3（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタンのような分子量が500以上のものが、高温雰囲気下で揮散しにくいことから好ましい。

[0051] リン系酸化防止剤としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸誘導体、フェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジホスファイト系化合物などのリンを含む化合物が挙げられる。具体例としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、ビス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）

ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

[0052] 硫黄系酸化防止剤としては、チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオンエステル系などの硫黄を含む化合物が挙げられる。具体例としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジドデシルチオジプロピオネート、ジテトラデシルチオジプロピオネート、ジオクタデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ドデシルチオジプロピオネート）、チオビス（*N*-フェニル- β -ナフチルアミン）、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルイソプロピルキサンテート、トリラウリルトリチオホスファイト等が挙げられる。特に、チオエーテル構造を有するチオエーテル系酸化防止剤は、酸化された物質から酸素を受け取って還元するため、好適に使用することができる。

[0053] 上記の各酸化防止剤の配合量は、いずれもポリエステルエラストマー（A）100質量部に対して0.01～3質量部が好ましく、より好ましくは0.05～2質量部、さらに好ましくは0.1～1質量部である。

[0054] 本発明に用いるポリエステルエラストマー樹脂組成物の組成、及び組成比を決定する方法としては、試料を重クロロホルム等の溶剤に溶解して測定する¹H-NMRのプロトン積分比から算出することも可能である。

[0055] さらに本発明の樹脂組成物に耐候性を必要とする場合は、紫外線吸収剤および／またはヒンダードアミン系化合物を添加することが好ましい。例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアゾール系、ニッケル系、サリチル系の光安定剤が使用可能である。添加量は、樹脂組成物の質量基準で、0.1%以上5%以下であることが好ましい。

[0056] 本発明のポリエステルエラストマー樹脂組成物には、その他各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、上記以外の樹脂、無機フィラー

、安定剤、及び老化防止剤を本発明の特徴を損なわない範囲で添加することができる。また、その他の添加剤として、着色顔料、無機、有機系の充填剤、カップリング剤、タック性向上剤、クエンチャー、金属不活性化剤等の安定剤、難燃剤等を添加することもできる。これら各種添加剤の配合量は、合計で、ポリエステルエラストマー（A）100質量部に対して20質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。

[0057] 本発明のポリエステルエラストマー樹脂組成物のMFRは特に制限しないが、一般的な射出成形品を得る目的であれば、0.1～30g/10分であることが好ましい。ただし、耐熱老化性、ブロー成形性をさらに向上させる観点で見た場合、3g/10分以下であることが好ましく、0.1～3g/10分であることがより好ましい。MFRは、後記する実施例の項の方法により測定することができる。

[0058] 本発明の樹脂組成物の製造方法としては、単軸もしくは二軸のスクリー式溶融混練機、または、ニーダー式加熱機に代表される通常の熱可塑性樹脂の混合機を用いて各成分を溶融混練し、引き続き造粒工程によりペレット化する方法がある。

実施例

[0059] 本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例を挙げるが、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。尚、実施例に記載された各測定値は、次の方法によって測定したものである。

[0060] 融点：

セイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量分析計「DSC220型」にて、測定試料5mgをアルミパンに入れ、蓋を押さえて密封し、一度250℃で5分ホールドして試料を完全に溶融させた後、液体窒素で急冷して、その後-150℃から250℃まで、20℃/minの昇温速度で測定した。得られたサーモグラム曲線から、吸熱ピーク温度を融点とした。

[0061] 還元粘度：

十分に乾燥した樹脂0.10gをフェノール/テトラクロロエタン（質量

比6／4)の混合溶媒25mlに溶解し、ウベローゼ粘度計にて30℃で測定した。

[0062] 酸価：

試料0.2gを精秤し、20mlのクロロホルムに溶解し、0.01Nの水酸化カリウム（エタノール溶液）で滴定して求めた。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

[0063] アミン価（eq／ton）：

試料3gを秤量し、m-クレゾール80mlに溶解させた溶液について、京都電子工業社製「AT-500N」を用い、滴定液として0.05mol／lの過塩素酸メタノール溶液を用いて電位差適定法により滴定して求めた。

[0064] 相対粘度：

ポリアミド樹脂の相対粘度の測定方法は、一般的に、溶解に使用する溶剤の種類により、メタクレゾール、96%硫酸、及び90%ギ酸の三種類の溶剤による方法があるが、本発明におけるポリアミド樹脂（C）の相対粘度は、98%硫酸溶液（ポリアミド樹脂濃度1g／dl、温度25℃）で測定した。

[0065] ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）の数平均分子量：

試料を重水素化クロロホルム（CDCl₃）／トリフルオロ酢酸（TFA）＝85／15（容量比）に溶解させ、¹H-NMRにて得られたテトラメチレンオキシドとエチレンオキシドのスペクトル比および、その末端量から数平均分子量を算出した。

比較例で用いた、（B'－1）に関してもこの方法で測定した。

[0066] 原料として、以下のものを用いた。

[ポリエステルエラストマー（A）]

・（A－1）ポリエステルエラストマーA1

特開平9－59491号公報の0017段落の参考例1に記載の方法に準

じて、テレフタル酸／1，4－ブタンジオール／ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール（PTMG；数平均分子量1500）が100／88／12（モル比）のポリエステルエラストマーA1を製造した。

このポリエステルエラストマーA1の融点は197℃、還元粘度は1.86dl/g、酸価は38eq/tであった。

・（A－2）ポリエステルエラストマーA2

特開平9－59491号公報の0017段落の参考例1に記載の方法に準じて、テレフタル酸／1，4－ブタンジオール／ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール（PTMG；数平均分子量2000）が100／90／10（モル比）のポリエステルエラストマーA2を製造した。

このポリエステルエラストマーA2の融点は205℃、還元粘度は2.15dl/g、酸価は35eq/tであった。

[0067] [ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）]

・（B－1）ポリセリンDC－1800E（日油株式会社製、数平均分子量1800、テトラメチレンオキシド単位／エチレンオキシド単位＝46／54〔モル比〕）

・（B－2）ポリセリンDC－3000E（日油株式会社製、数平均分子量3000、テトラメチレンオキシド単位／エチレンオキシド単位＝53／47〔モル比〕）

・（B－3）ポリセリンDC－1100（日油株式会社製、数平均分子量1000、テトラメチレンオキシド単位／エチレンオキシド単位＝35／65〔モル比〕）

[0068] [その他のポリエーテルグリコール化合物]

・（B'－1）ポリセリンDCB－2000（ポリオキシテトラメチレンポリオキシプロピレングリコール）（日油株式会社製、数平均分子量2000、テトラメチレンオキシド単位／プロピレンオキシド単位＝61：39〔モル比〕）

・（B'－2）PEG－1540（ポリエチレングリコール）（三洋化成株

式会社製、数平均分子量 1450)

- ・ (B' - 3) PTMG3000 (ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール) (三菱ケミカル社製、数平均分子量 3000)

[0069] [ポリアミド樹脂 (C)]

- ・ (C - 1) ポリアミド樹脂 C1 (ポリアミド 6 / 66 / 12) (相対粘度 1.3、アミン価 490 eq / t)

[0070] [増粘剤 (D)]

- ・ (D - 1) TEPIC-S (トリアジン骨格含有 3 官能エポキシ化合物) (日産化学社製)
- ・ (D - 2) カルボジライト HMV-15CA (脂環族ポリカルボジイミド化合物) (日清紡社製)

[0071] [その他の添加剤]

- ・ 芳香族アミン系酸化防止剤: ノンフレックス DCD (大内新興化学社製) (4, 4' - ビス (α, α - ジメチルベンジル) ジフェニルアミン)
- ・ ヒンダードフェノール系酸化防止剤: Irganox 1010 (BASF 社製)
- ・ ヒンダードフェノール系酸化防止剤: Irganox 1098 (BASF 社製)
- ・ 硫黄系酸化防止剤: ラスミット LG (第一工業製薬社製) (ジラウリルチオジプロピオネート)

[0072] 実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 6

上記各成分をそれぞれ表 1 に記載の比率で、ドライブレンドして、二軸スクリュウ式押出機にて、混練・ペレット化した。このポリエステルエラストマー樹脂組成物のペレットを用いて、下記の評価を行った。また、表面硬度、ブリード量、水洗浄による滑剤残存率、ヘプタン洗浄による滑剤残存率、磨耗試験、音鳴き試験に使用する試験片に関しては、射出成形機にてシリンダー温度 240℃、金型温度 50℃で作製した射出成形品 (100 角試験片: 幅 100 mm、長さ 100 mm、厚み 2.0 mm) を使用した。結果を表

1 に示す。

[0073] 表面硬度：

I S O 4 8 — 4 記載の試験法に準拠し、23℃環境下において表面硬度の測定を行った。100角試験片を3枚重ねて、針先を落下させ、試験片と針先の接触から15秒後の値を読み取り、表面硬度を測定した。

[0074] 熔融粘度（MFR）：

J I S K 7 2 1 0 記載の試験法（A法）に準拠し、測定温度230℃、荷重2160gでのメルトフローレイト（MFR：g／10分）を測定した。測定には水分率0.1質量%以下の組成物を用いた。

[0075] ブリード量（23℃）：

100角試験片を23℃／50%RH環境下にて2週間、静置した。その後、成形品の質量を測定し、成形品の表面を一旦、キムワイプで入念に拭き取り、再度成形品の質量を測定し、拭き取り前後の質量差から、滑剤のブリード量を測定した。

[0076] 磨耗試験（磨耗粉の発生有無）：

100角試験片を23℃／50%RH環境下にて2週間、静置した。その後、J I S K 7 2 1 3 記載のスラスト磨耗試験を実施し、成形品表面の磨耗粉の発生有無を確認し、下記の基準で評価した。スラスト磨耗試験に使用した円柱状試験片はS U S — 6 5 C を使用し、荷重1.0MPa、摺動速度100rpm、試験時間は60分間にて摺動試験を実施した。

成形品表面に磨耗粉の発生が見られない：A

成形品表面に磨耗粉の発生が僅かに見られる：B

成形品表面に磨耗粉の発生が見られる：C

[0077] 水洗浄による滑剤残存率：

100角試験片を23℃／50%RH環境下にて2週間、静置した。その後、成形品に水を吹きかけ、スラスト磨耗試験機によるふき取りを実施した。円柱状試験片S U S — 6 5 C と成形品の間にウェスを挟み、荷重0.5MPa、摺動速度50rpm、ふき取り時間5分間にて実施した。

ふき取り前後の成形品表面を赤外吸収分光法（IR）にて比較し、ふき取り後に滑剤由来のピークが残存しているかを滑剤残存率として確認した。具体的には、滑剤残存率は $1360\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の領域における、 $[(\text{洗浄前の吸光度}) - (\text{洗浄後の吸光度})] / [(\text{洗浄前の吸光度}) - (\text{ポリエステルエラストマー由来の吸光度})] \times 100$ で示す。

[0078] ヘプタン洗浄による滑剤残存率：

100角試験片を $23^{\circ}\text{C}/50\%\text{RH}$ 環境下にて2週間、静置した。その後、成形品にヘプタンを吹きかけ、スラスト摩耗試験機によるふき取りを実施した。円柱状試験片SUS-65Cと成形品の間にウエスを挟み、荷重0.5MPa、摺動速度50rpm、ふき取り時間5分間にて実施した。

ふき取り前後の成形品表面を赤外吸収分光法（IR）にて比較し、ふき取り後に滑剤由来のピークが残存しているかを滑剤残存率として確認した。具体的には、滑剤残存率は $1360\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の領域における、 $[(\text{洗浄前の吸光度}) - (\text{洗浄後の吸光度})] / [(\text{洗浄前の吸光度}) - (\text{ポリエステルエラストマー由来の吸光度})] \times 100$ で示す。

[0079] 音鳴き試験（音鳴き発生有無）：

100角試験片を $23^{\circ}\text{C}/50\%\text{RH}$ 環境下にて2週間、静置した。その後、成形品に水またはヘプタンを吹きかけ、スラスト摩耗試験機によるふき取りを実施した。円柱状試験片SUS-65Cと成形品の間にウエスを挟み、荷重0.5MPa、摺動速度50rpm、ふき取り時間5分間にて実施した。さらに、ふき取り後の成形品表面に水を滴下し、スラスト磨耗試験を実施し、音鳴き発生の有無を確認した。この時、スラスト磨耗試験に使用した円柱状試験片は100角試験片と同じ樹脂をシリンダー温度 240°C にて射出成形したものを使用し、荷重0.5MPa、摺動速度50rpm、試験時間は5分間にて摺動試験を実施時に、発生する音をリオン社製の騒音計NL-20にて測定した。

[0080] 耐熱老化後の引張試験（切断時伸び）：

シリンダー温度 240°C 、金型温度 50°C で作製した射出成形品（幅10

0 mm、長さ100 mm、厚み2.0 mm)の樹脂の流動方向に対し、直角方向にJIS 3号ダンベル形状に打ち抜き、試験片を作製した。150℃の熱風乾燥機で500時間アニールし、その後、JIS K6251:2010に準じて切断時伸びを測定した。

[0081] 屈曲疲労試験：

デマッチャ屈曲き裂試験機BE-102（テスター産業株式会社製）を用い、以下の所定の試験片について、130℃の雰囲気下で、チャック間を75 mmと19 mmにする繰り返し屈曲を300回／分の速度で実施し、破断に至るまでの回数にて耐屈曲疲労性を評価した。試験片としては、シリンダー温度240℃、金型温度50℃で作製した射出成形品（幅20 mm、長さ100 mm、厚さ3.6 mm、長さ方向の中央部の20 mm幅全体に、R2.4の溝部有り）を用いた。

[0082]

[表1]

項目		単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
組成	A-1	ポリエステルエラストマー-A1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-2	ポリエステルエラストマー-A2					100									
	B-1	DC-1800E	3	1			3	3	3	3						6
	B-2	DC-3000E			3											
	B-3	DC-1100				3										
	B'-1	DCB-2000										3				
	B'-2	PEG-1540											3		1.5	
	B'-3	PTMG3000												3	1.5	
	C-1	ポリアミド樹脂C1						1.5	1.5	1.5						
	D-1	TEPIC-S							0.5							
	D-2	HMV-15CA								2						
	その他の添加剤	ランプレックスDCD Irganox1010 Irganox1098 ラズミトLG	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2	0.8 0.2 0.2 0.2
評価	表面硬度		D	40	41	40	40	41	40	40	41	40	40	40	40	35
	MFR (230℃)		g/10min	14	13	14	14	13	13	1	13	14	14	14	14	22
	フリート量 (23℃)		mg	10	6	7	15	11	10	9	0	2	22	1	10	23
	摩耗粉の発生有無		-	A	A	A	B	A	A	A	C	C	A	C	A	A
	水洗浄による滑剤残存率		%	38	37	38	36	38	38	38	-	35	1	60	40	38
	ヘアタン洗浄による滑剤残存率		%	37	36	37	36	37	37	37	-	1	50	1	1	37
	音鳴き発生有無 (水洗浄後)		-	無	無	無	無	無	無	無	有	無	有	無	無	無
	音鳴き発生有無 (ヘアタン洗浄後)		-	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	有	有	無
	耐熱老化後の切断伸び		%	40	40	40	40	40	200	320	40	40	40	40	40	30
	屈曲疲労試験		万回	200	200	200	200	200	200	450	200	200	200	200	200	180

[0083] 実施例 1 ～ 8 は、ポリエステルエラストマーに特定の液体系滑剤ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）を配合することで、機械物性を保持しつつ、ブリードアウト性、長期的に安定した耐摩耗性、水洗浄後およびヘプタン洗浄後の高い滑剤残存率および耐音鳴き性を兼ね備えた樹脂組成物となっている。特に、実施例 1 ～ 3、5 ～ 8 は、実施例 4 に比べて、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）の分子量が高く、磨耗試験でより優れた結果となっている。実施例 6 ～ 8 は、ポリアミド樹脂（C）をさらに配合することで、耐音鳴き性を維持しつつ、耐熱老化性が向上した樹脂組成物となっている。実施例 7、8 は、増粘剤（D）をさらに配合することで、MFR が低く、屈曲疲労性が向上した樹脂組成物となっている。

[0084] 比較例 1 は、滑剤成分が添加されていないため、成形品表面への滑剤のブリードアウトが起こらず、耐摩耗性に乏しく、かつ水洗浄後およびヘプタン洗浄後のいずれにおいても音鳴きが発生する。滑剤成分を含まないため、水洗浄による滑剤残存性、ヘプタン洗浄による滑剤残存性は評価しなかった。

[0085] 比較例 2 は、滑剤成分として、共重合成分が異なるポリオキシテトラメチレンポリオキシプロピレングリコール（DCB-1000）を添加した場合であり、エチレンオキシド単位がないため、ポリエステルエラストマーとの相溶性が高く、ブリード量が不十分である。さらに、ヘプタンに溶解しやすいことから、ヘプタン洗浄後の滑剤残存性が低く、音鳴きが発生する。

[0086] 比較例 3 は、滑剤成分として、ポリエチレングリコール（PEG-1540）を添加した場合であり、ポリエステルエラストマーとの相溶性が低く、ブリード量が多い。この滑剤は、極性の高いポリエーテルのため、水洗浄後の滑剤残存性が低く、音鳴きが発生する。また、ヘプタン洗浄後の滑剤残存性は高いものの、ヘプタン洗浄後の音鳴き試験でも水を滴下してスラスト摩耗試験を実施しているため、音鳴きが発生する。

[0087] 比較例 4 は、滑剤成分として、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール（PTMG3000）を添加した場合であり、ポリエステルエラストマー

との相溶性が高すぎるため、ブリード量が少ない。また、ヘプタン洗浄後の滑剤残存性が低く、音鳴きが発生する。

[0088] 比較例 5 は、滑剤成分として、ポリエチレングリコール（PEG-1540）とポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール（PTMG3000）を添加した場合であり、テトラメチレンオキシド単位／エチレンオキシド単位が一分子中になく、それぞれ別々の化合物として添加した場合である。比較例 3 および 4 と同様にヘプタン洗浄後の滑剤残存性が低く、音鳴きが発生する。

[0089] 比較例 6 は、滑剤成分として、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（DC-1800E）を多く添加した場合であり、耐音鳴き性は発揮できるものの、成形品自体の表面硬度の低下やMFRの上昇が大きく、機械特性が大幅に低下している。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明では、長期的に継続して耐摩耗性を得ることができ、滑剤が成形品の水洗浄やヘプタン洗浄においても除去されず、洗浄後の耐音鳴き性に優れたポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供することができるので、上記の優れた特性が要求される自動車や家電部品等の用途に有用である。特に、高い摺動性が要求される自動車内装用途および、自動車足周り部材に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び／又は脂環族ジオールを構成成分とするポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種のソフトセグメントとで構成されているポリエステルエラストマー（A）100質量部に対して、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）0.1～5質量部を含有することを特徴とするポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）の数平均分子量が800～4000である、請求項1に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール（B）のテトラメチレンオキシド単位とエチレンオキシド単位の比率が、10：90～90：10（モル比）である、請求項1又は2に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリエステルエラストマー（A）のソフトセグメントが、脂肪族ポリエーテルである、請求項1又は2に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項5] ポリエステルエラストマー（A）100質量部に対して、さらにポリアミド樹脂（C）0.5～10質量部を含有する、請求項1又は2に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項6] ポリエステルエラストマー（A）100質量部に対して、さらに増粘剤（D）0.1～5質量部を含有し、前記増粘剤（D）がエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物である、請求項1又は2に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項7] J I S K 7 2 1 0に規定された熱可塑性プラスチックの流れ試験方法に準じて測定された230℃、荷重2.16kgでのメルトフロ

ーレイト（MFR）値が、3 g／10分以下である、請求項1又は2に記載のポリエステルエラストマー樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/030450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/00(2006.01)i; **C08K 5/29**(2006.01)i; **C08L 63/00**(2006.01)i; **C08L 71/02**(2006.01)i; **C08L 77/00**(2006.01)i
FI: C08L67/00; C08L71/02; C08L77/00; C08L63/00 A; C08K5/29

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)

C08L67/00-67/02; C08K5/29; C08L63/00-63/10; C08L71/02; C08L77/00-77/12

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2016/047707 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 31 March 2016 (2016-03-31)	1-7
A	JP 2015-86367 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 May 2015 (2015-05-07)	1-7
A	JP 1-170645 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 05 July 1989 (1989-07-05)	1-7
A	WO 2018/199239 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 01 November 2018 (2018-11-01)	1-7
A	JP 2008-189713 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 21 August 2008 (2008-08-21)	1-7
A	WO 2017/138548 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 17 August 2017 (2017-08-17)	1-7

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

07 November 2024

Date of mailing of the international search report

19 November 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/030450

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016/047707	A1	31 March 2016	US	2017/0298189	A1	
				EP	3199593	A1	
				CN	106715596	A	

JP	2015-86367	A	07 May 2015	(Family: none)			

JP	1-170645	A	05 July 1989	US	4983660	A	

WO	2018/199239	A1	01 November 2018	CN	110546203	A	

JP	2008-189713	A	21 August 2008	(Family: none)			

WO	2017/138548	A1	17 August 2017	US	2021/0189115	A1	
				EP	3415564	A1	
				CN	108603017	A	
				KR	10-2018-0104329	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08L 67/00(2006.01)i; C08K 5/29(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i;
C08L 77/00(2006.01)i
FI: C08L67/00; C08L71/02; C08L77/00; C08L63/00 A; C08K5/29

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））

C08L67/00-67/02; C08K5/29; C08L63/00-63/10; C08L71/02; C08L77/00-77/12

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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 2016/047707 A1（株式会社ブリヂストン） 31.03.2016（2016-03-31）	1-7
A	JP 2015-86367 A（東レ株式会社） 07.05.2015（2015-05-07）	1-7
A	JP 1-170645 A（三菱レイヨン株式会社） 05.07.1989（1989-07-05）	1-7
A	WO 2018/199239 A1（東洋紡株式会社） 01.11.2018（2018-11-01）	1-7
A	JP 2008-189713 A（東洋紡績株式会社） 21.08.2008（2008-08-21）	1-7
A	WO 2017/138548 A1（東洋紡株式会社） 17.08.2017（2017-08-17）	1-7

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

07.11.2024

国際調査報告の発送日

19.11.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

内田 靖恵 4W 9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/030450

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/047707	A1	31.03.2016	US	2017/0298189	A1	
				EP	3199593	A1	
				CN	106715596	A	

JP	2015-86367	A	07.05.2015	(ファミリーなし)			

JP	1-170645	A	05.07.1989	US	4983660	A	

WO	2018/199239	A1	01.11.2018	CN	110546203	A	

JP	2008-189713	A	21.08.2008	(ファミリーなし)			

WO	2017/138548	A1	17.08.2017	US	2021/0189115	A1	
				EP	3415564	A1	
				CN	108603017	A	
				KR	10-2018-0104329	A	
