(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
2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/114243 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) *A61L 29/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050620

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 12 日(12.01.2016)

(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 2015-004545 2015 年 1 月 13 日(13.01.2015) JP

(71) 出願人: アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社 (**ADVANCED SOFTMATERIALS INC.**) [JP/JP]; 〒2770882 千葉県柏市柏の葉５丁目４番地６ Chiba (JP).

(72) 発明者: 林 佑樹 (**HAYASHI, Yuki**); 〒2770882 千葉県柏市柏の葉５丁目４番地６ アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 紺野 昭男, 外 (**KONNO, Akio** et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町１丁目７番１号 有楽町電気ビル北館１９階 不二法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, 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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/114243 A1

(54) **Title**: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION, THERMOPLASTIC ELASTOMER, AND METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC ELASTOMER

(54) 発明の名称 : 熱可塑性エラストマー用組成物、熱可塑性エラストマー、及び熱可塑性エラストマーの製造方法

(57) **Abstract**: The present invention provides a thermoplastic elastomer (TPE), in particular a polyurethane-based thermoplastic elastomer (TPU), that has exceptional elongation, strength, and wear resistance, and in particular has exceptional wear resistance. The present invention provides: a thermoplastic elastomer composition containing A) a thermoplastic urethane elastomer composition having A1) at least one polyol selected from the group consisting of polyether polyols, polyester polyols, and polycarbonate polyols, A2) a diisocyanate, and A3) a chain extender, and B) polyrotaxane formed by arranging blocking groups, at both ends of pseudo-polyrotaxane formed by inclusion of the openings of cyclic molecules in a shape skewered by linear molecules, so that the cyclic molecules are not eliminated; and a thermoplastic elastomer derived from this composition.

(57) 要約: 本発明は、伸び、強度、及び耐摩耗性に優れた、特に耐摩耗性に優れた熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）、特にポリウレタン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＵ）を提供する。本発明は、Ａ）Ａ１）ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のポリオール、Ａ２）ジイソシアネート、及びＡ３）鎖延長剤を有する熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物；及びＢ）環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；を含有する熱可塑性エラストマー用組成物、及び該組成物由来の熱可塑性エラストマーを提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

熱可塑性エラストマー用組成物、熱可塑性エラストマー、及び熱可塑性エラストマーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物；及びＢ）ポリロタキサン；を含有する熱可塑性エラストマー用組成物、該組成物に由来する熱可塑性エラストマー、及び該熱可塑性エラストマーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）は、プラスチックの優れた加工特性と、エラストマーの特性とを双方有する。具体的には、ＴＰＥは、ポリマー中にハードセグメントとソフトセグメントとが化学結合して共重合体を形成するものや、ハードポリマーとソフトポリマーをブレンドし、海島構造を形成するものなどがある。ハードセグメントは疑似の架橋点（共有結合ではない）の役割を果たすため、ゴムのように弾性を発現する。高温において、溶融し、架橋点の働きが失われ、塑性変形し、流動できるようになる。

[0003] ＴＰＥは、該ＴＰＥを構成するポリマー種によって、オレフィン系、スチレン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、フッ素系などがある。

その中で、ポリウレタン系（ＴＰＵ）が柔軟性、耐屈曲性、機械的強度に優れ、自動車、土木建築、電気電子機器、スポーツ用品の各種用途に使用されている。

ＴＰＵの物性、例えば伸びを改良するために、比較的低分子量のフタル酸エステル系の可塑剤が使用されている。しかしながら、該可塑剤を用いると、ＴＰＵの強度低下、長時間使用による可塑剤がブリードアウト、耐摩耗性の低下などの問題が生じ、用途によっては該可塑剤の使用が悪影響を与えることがある。

[0004] 一方、ポリロタキサンは、該ポリロタキサンを構成する環状分子が直鎖状分子上を移動することによりポリロタキサン同士の架橋体、ポリロタキサン以外のポリマーとポリロタキサンとの架橋体などに粘弾性、低い圧縮永久歪みなどの特性が生じる。このため、ポリロタキサンは、種々の応用が期待され、その研究開発が盛んに行われている。

[0005] 例えば、特許文献１は、ポリロタキサンの環状分子に、ラクトンやカーボネート重合体の側鎖末端に光重合性基を有する光架橋性ポリロタキサン、該ポリロタキサンを有して形成される硬化物などを開示する。また、硬化物は、耐傷性、耐折性、ヒシテリシスロスの低下などの特性を有することを開示する。

しかしながら、特許文献１開示の硬化物は、熱硬化体であり、熱可塑性ポリマー、特に熱可塑性エラストマーについては一切開示がない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：ＷＯ２０１１／１０５５３２公報。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明の目的は、伸び、強度、及び耐摩耗性に優れた、特に耐摩耗性に優れた熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）、特にポリウレタン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＵ）を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的に加えて、上記熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）、特にポリウレタン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＵ）を形成する組成物を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、上記目的に加えて、又は上記目的以外に、上記熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）、特にポリウレタン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＵ）の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、次の発明を見出した。

＜１＞ Ａ） Ａ１）ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のポリオール、Ａ２）ジイソシアネート、及びＡ３）鎖延長剤を有する熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物；及び

Ｂ）環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；

を含有する熱可塑性エラストマー用組成物。

[0009] ＜２＞ 上記＜１＞において、Ｂ）ポリロタキサンの環状分子が、

Ｂ１）疎水性修飾基；及び

Ｂ２）－ＯＨ、－NH_2及び－ＳＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基；

を有するのがよい。

＜３＞ 上記＜２＞において、Ｂ１）疎水性修飾基が、カプロラクトン由来の疎水性修飾基であり、且つＢ２）官能基が－ＯＨであるのがよい。

[0010] ＜４＞ 上記＜１＞～＜３＞のいずれかにおいて、Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物１００重量部に対して、Ｂ）ポリロタキサンが、０．１０～１０．０重量部、好ましくは０．２～６．０重量部、より好ましくは０．３～３．０重量部であるのがよい。

＜５＞ 上記＜１＞～＜４＞のいずれかの熱可塑性エラストマー用組成物に由来する熱可塑性エラストマー。

[0011] ＜６＞ 上記＜５＞において、熱可塑性エラストマーのテーバー摩耗試験Ｔの測定値である第１のテーバー摩耗量Ｘと、熱可塑性エラストマーからＢ）成分を除いて形成される対照熱可塑性エラストマーのテーバー摩耗試験Ｔの測定値である第２のテーバー摩耗量Ｙとの比、Ｘ／Ｙが０．８５以下、好ましくは０．８０以下、より好ましくは０．０５～０．７５、最も好ましくは０．１０～０．６５であるのがよい。

[0012] ＜７＞ 熱可塑性エラストマーの製造方法であって、

１） Ａ１）ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のポリオール、Ａ２）ジイソシアネート、及びＡ３）鎖延長剤を有する熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物を準備する工程；

２） Ｂ）環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンを準備する工程；

３） Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物及びＢ）ポリロタキサンを混合して熱可塑性エラストマー用組成物を得る工程；

４） 熱可塑性エラストマー用組成物を加熱成形し、その後、冷却する工程；

を有することにより、熱可塑性エラストマーを得る、上記方法。

[0013] ＜８＞ 上記＜７＞において、Ｂ）ポリロタキサンの環状分子が、

Ｂ１）疎水性修飾基；及び

Ｂ２）－ＯＨ、－NH_2及び－ＳＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基；

を有するのがよい。

＜９＞ 上記＜８＞において、Ｂ１）疎水性修飾基が、カプロラクトン由来の疎水性修飾基であり、且つＢ２）官能基が－ＯＨであるのがよい。

[0014] ＜１０＞ 上記＜７＞～＜９＞のいずれかにおいて、Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物１００重量部に対して、Ｂ）ポリロタキサンが、０．１０～１０．０重量部、好ましくは０．２～６．０重量部、より好ましくは０．３～３．０重量部であるのがよい。

＜１１＞ 上記＜７＞～＜１０＞のいずれかにおいて、熱可塑性エラストマーのテーバー摩耗試験Ｔの測定値である第１のテーバー摩耗量Ｘと、熱可塑性エラストマーからＢ）成分を除いて形成される対照熱可塑性エラストマーのテーバー摩耗試験Ｔの測定値である第２のテーバー摩耗量Ｙとの比、Ｘ

／Ｙが０．８５以下、好ましくは０．８０以下、より好ましくは０．０５～０．７５、最も好ましくは０．１０～０．６５であるのがよい。

発明の効果

[0015] 本発明により、伸び、強度、及び耐摩耗性に優れた、特に耐摩耗性に優れた熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）、特にポリウレタン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＵ）を提供することができる。

また、本発明により、上記効果に加えて、上記熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）、特にポリウレタン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＵ）を形成する組成物を提供することができる。

さらに、本発明により、上記効果に加えて、又は上記効果以外に、上記熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）、特にポリウレタン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＵ）の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本願に記載する発明を詳細に説明する。

本願は、Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物；及びＢ）ポリロタキサン；を含有する熱可塑性エラストマー用組成物、該組成物から形成される熱可塑性エラストマー、及び該熱可塑性エラストマーの製造方法を開示する。以下、説明する。

[0017] ＜熱可塑性エラストマー用組成物＞

本願は、Ａ） Ａ１）ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のポリオール、Ａ２）ジイソシアネート、及びＡ３）鎖延長剤を有する熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物；及び

Ｂ）環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；

を含有する熱可塑性エラストマー用組成物を開示する。

以下、「Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物」、「Ｂ）ポリロタ

キサン」の順に説明する。

[0018] ＜Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物＞

本願の熱可塑性エラストマー用組成物において、Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物は、Ａ１）ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のポリオール、Ａ２）ジイソシアネート、及びＡ３）鎖延長剤を有する。

熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物は、市販のものであっても、既存の方法で調製したものであっても、よい。

以下、Ａ１）ポリオール、Ａ２）ジイソシアネート、及びＡ３）鎖延長剤について、詳述する。

[0019] ＜＜Ａ１）ポリオール＞＞

Ａ１）ポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種である。

Ａ１）ポリオールは、数平均分子量が５００～５０００、好ましくは６００～４０００、より好ましくは７００～３０００であるのがよい。

ポリオール成分のうち、ポリエーテルポリオールとして、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、芳香族ポリエーテルエーテルケトン及びそれらの共重合体などを挙げることができるがこれらに限定されない。

また、ポリオール成分のうち、ポリエステルポリオールとして、ポリカプロラクトングリコール、ポリ乳酸、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0020] さらに、ポリオール成分のうち、ポリカーボネートポリオールとして、エチレンカーボネートとジオールのエステル交換反応による重縮合物からなるポリカーボネートジオール（ジオール成分として、エチレングリコール、１

，３－プロパンジオール、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、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、２－エチル－１，６－ヘキサンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールおよび２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、１，４－ジヒドロキシエチルシクロヘキサン、イソソルビド、スピログリコール、２，５－ビス（ヒドロキシメチル）テトラヒドロフラン、４，４’－イソプロピリデンジシクロヘキサノール、ｍ－ またはｐ－キシリレングリコール、ビスフェノールA、などを挙げられる）を挙げることができるがこれらに限定されない。

[0021] ポリオールは、好ましくは、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、ポリカプロラクトングリコール、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、ポリカーボネートジオールであり、より好ましくは、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、ポリカプロラクトングリコールであるのがよい。

[0022] ＜＜Ａ２）ジイソシアネート＞＞

Ａ２）ジイソシアネートとして、エチレンジイソシアネート、テトラメ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（ＨＤＩ）、ドデカメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、２，６－ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（２－イソシアナトエチル）フマレート、ビス（２－イソシアナトエチル）カーボネート、２－イソシアナトエチル－２，６－ジイソシアナトヘキサノエートイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添ＴＤＩ）、ビス（２－イソシアナトエチル）－４－シクロヘキセン１，３

－および／または１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－および／または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、粗製ＴＤＩ、２，４’－および／または４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、４，４’－ジイソシアナトビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアナトビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアナトジフェニルメタン、粗製ＭＤＩ、１，５－ナフチレンジイソシアネート、ｍ－および／またはｐ－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0023] Ａ２）ジイソシアネートは、好ましくは、２，４－および／または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、粗製ＴＤＩ、２，４’－および／または４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、粗製ＭＤＩ、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、６－ジイソシアナトヘキサノエートイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添ＴＤＩ）であるのがよく、より好ましくは、２，４－および／または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、粗製ＴＤＩ、２，４’－および／または４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、粗製ＭＤＩ、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）であるのがよい。

[0024] ＜＜Ａ３）鎖延長剤＞＞

Ａ３）鎖延長剤は、数平均分子量が５０～４００、好ましくは８０～３５０、より好ましくは１００～３００の低分子量ジオール又はジアミンを使用することができる。

ジオールの具体例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、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、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、３－メチル１，５－ペンタンジオール、２，２－ジエチル－１

，３－プロパンジオール、１，２－、１，３－もしくは２，３－ブタンジオール、アジピン酸と１，４－ブタンジオールのジオール反応物、アジピン酸と１，６－ヘキサンジオールのジオール反応物などの脂肪族ジオール；１，４－ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンなどの脂環式ジオール；ｍ－またはｐ－キシリレングリコール；ビスフェノールＡのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物などの芳香族ジオール；およびこれらの２種以上の混合物を挙げることができるがこれらに限定されない。

[0025] ジアミンの具体例として、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、１，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３’－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、ｏ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルスルフォン、３，４－ジアミノジフェニルスルフォン、３，３’－ジアミノジフェニルスルフォン、４，４’－メチレン－ビス（２－クロロアニリン）、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、２，６’－ジアミノトルエン、２，４－ジアミノクロロベンゼン、１，２－ジアミノアントラキノン、１，４－ジアミノアントラキノン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，４－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノビベンジル、Ｒ（＋）－２，２’－ジアミノ－１，１’－ビナフタレン、Ｓ（＋）－２，２’－ジアミノ－１，１’－ビナフタレン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）アルカン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）アルカン、１，５－ビス（４－アミノフェノキシ）アルカン等の１，ｎ－ビス（４－アミノフェノキシ）アルカン（ｎは３～１０）、１，２－ビス［２－（４－アミノフェノキシ）エトキシ］エタン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、４，４’－ジアミノベンズアニリドなどの芳香族ジアミ

ン；１，２－ジアミノメタン、１，４－ジアミノブタン、テトラメチレンジアミン、１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、１，８－ジアミノオクタン、１，１０－ジアミノドデカン、１，１１－ジアミノウンデカンなどの脂肪族ジアミン及びこれらの２種以上の混合物が挙げることができるがこれらに限定されない。

Ａ３）鎖延長剤は、好ましくは、エチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールＡのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物、１，２－ジアミノメタン、１，４－ジアミノブタン、及びテトラメチレンジアミンであるのがよい。

[0026] Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物は、上記Ａ１）～Ａ３）以外の成分を有してもよい。例えば、上記の成分として、シリカ粒子、アルミナ粒子、スチレン粒子、スチレン－ブタジエン粒子、カーボンブラックなどの粒子；紫外線吸収剤；帯電防止剤；難燃剤；艶消し剤などが挙げることができるがこれらに限定されない。

[0027] ＜Ｂ）ポリロタキサン＞＞

Ｂ）ポリロタキサンは、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなる。

Ｂ）ポリロタキサンは、Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物１００重量部に対して、０．１０～１０．０重量部、好ましくは０．２～６．０重量部、より好ましくは０．３～３．０重量部であるのがよい。

[0028] ＜＜Ｂ－１．環状分子＞＞

Ｂ．ポリロタキサンの環状分子は、環状であり、開口部を有し、直鎖状分子によって串刺し状に包接されるものであれば、特に限定されない。

環状分子は、Ｂ１）疎水性修飾基；及びＢ２）－ＯＨ、－NH_2及び－ＳＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基；を有するのがよい。

[0029] Ｂ１）疎水性修飾基として、アセチル基、ブチルエステル基、ヘキシルエ

ステル基、オクタデシルエステル基、ポリカプロラクトン基、ポリ（δ-バレロラクトン）基、ポリ乳酸基、ポリアルキレンカーボネート基、ポリプロピレングリコール基、ポリテトラメチレングリコール基、ポリアクリル酸メチル基、ポリアクリル酸エチルヘキシル基などの疎水性基を有する基を挙げることができるがこれらに限定されない。これらのうち、ポリカプロラクトン基、ポリアルキレンカーボネート基であるのが好ましい。

[0030] 環状分子は、上記「Ｂ１）疎水性修飾基」の他に、Ｂ２）－ＯＨ、－NH_2及び－ＳＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有するのがよい。

この官能基は、環状分子に直接結合していても、「Ｂ１）疎水性修飾基」を介して結合していてもよい。

Ｂ１）疎水性修飾基がカプロラクトン由来の疎水性修飾基であり、且つＢ２）官能基が－ＯＨであるのがよい。

[0031] 環状分子として、例えば、α－シクロデキストリン、β－シクロデキストリン及びγ－シクロデキストリンからなる群から選択されるのがよい。

上記Ｂ１）疎水性修飾基；及び／又はＢ２）官能基は、α－シクロデキストリンなどの－ＯＨ基の一部を置換することにより、有するのがよい。

[0032] ＜＜Ｂ－２．直鎖状分子＞＞

Ｂ．ポリロタキサンの直鎖状分子は、用いる環状分子の開口部に串刺し状に包接され得るものであれば、特に限定されない。

例えば、直鎖状分子として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリル酸、セルロース系樹脂（カルボキシメチルセルロース、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等）、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂

、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル－スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよい。例えばポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール及びポリビニルメチルエーテルからなる群から選ばれるのがよい。特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0033] 直鎖状分子は、その重量平均分子量が１，０００以上、好ましくは３，０００～１００，０００、より好ましくは６，０００～５０，０００であるのがよい。

Ｂ．ポリロタキサンにおいて、（環状分子、直鎖状分子）の組合せが、（α－シクロデキストリン由来、ポリエチレングリコール由来）であるのがよい。

[0034] ＜＜Ｂ－３．封鎖基＞＞

Ｂ．ポリロタキサンの封鎖基は、擬ポリロタキサンの両端に配置され、用いる環状分子が脱離しないように作用する基であれば、特に限定されない。

例えば、封鎖基として、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、シルセスキオキサン

類、ピレン類、置換ベンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は１つ又は複数存在してもよい。）、置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は１つ又は複数存在してもよい。）、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、シルセスキオキサン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はシクロデキストリン類であるのがよい。

[0035] ＜＜熱可塑性エラストマー用組成物のその他の成分＞＞

本願の熱可塑性エラストマー用組成物は、上記Ａ及びＢの成分の他に、「その他の成分」を含有してもよい。

その他の成分として、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、チタン酸バリウム、TiO_2、ＺｎＯ、SnO_2などの導電剤；ポリオキシエチレン（１８）オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリオレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン（１０）ドコシルエーテル、アルキルスルフォン酸塩、テトラアルキルベンジルアンモニウム塩、グリセリン脂肪酸エステルなどの帯電防止剤；パラジメチルアミノ安息香酸２－エチルヘキシル、サリチル酸２－エチルヘキシル、２、４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクチルベンゾフェノン、２－（２’－ヒドロキシ－５’－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、パラメトキシケイ皮酸２エチルヘキシル、パラメトキシケイヒ酸イソプロピル、メトキシケイヒ酸オクチルなどのＵＶ吸収剤；銀、亜鉛、銅化合物または錯体及びそのイオン；有機ケイ素化合物；有機リン化合物などの抗菌剤；フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などの酸化防止剤；アクリル粒子、エチレン粒子、スチレン粒子、スチレン－ブタジエン粒子、ポリイミド粒子、ポリウレタン粒子、シリカ、アルミナなどの艶消し剤

；ペンタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールＡ、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモベンゼン、トリフェニルホスフェート、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの難燃剤；顔料などを挙げることができるがこれらに限定されない。

また、本願の熱可塑性エラストマー用組成物は、用途に依存して、溶媒を有してもよい。

[0036] ＜熱可塑性エラストマー用組成物から形成される熱可塑性エラストマー、及び熱可塑性エラストマーの製造方法＞

本願は、上述の熱可塑性エラストマー用組成物から形成される熱可塑性エラストマーを開示する。

該熱可塑性エラストマーは、上述の熱可塑性エラストマー用組成物から、例えば、次の方法により製造することができる。

１）　Ａ１）ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のポリオール、Ａ２）ジイソシアネート、及びＡ３）鎖延長剤を有する熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物を準備する工程；

２）　Ｂ）環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンを準備する工程；

３）　Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物及びＢ）ポリロタキサンを混合して熱可塑性エラストマー用組成物を得る工程；

４）　熱可塑性エラストマー用組成物を加熱し、その後、冷却する工程；

を有することにより、得ることができる。

[0037] ＜＜１）工程＞＞

上記１）工程は、上述の熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物を参照することにより調製することができる。

即ち、Ａ１）ポリオールは、市販購入するか、及び／又は調製することに

より、準備することができる。

また、Ａ２）ジイソシアネートは、市販購入するか、及び／又は調製することにより、準備することができる。

さらに、Ａ３）鎖延長剤は、市販購入するか、及び／又は調製することにより、準備することができる。

[0038] 熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物は、例えば、上記Ａ１）ポリオール、Ａ２）ジイソシアネート及びＡ３）鎖延長剤を反応させて作製することができる。この方法として、一般的には、一括混合して反応させるワンショット法；及びＡ１）ポリオールとＡ２）ジイソシアネートとを予め反応させた後にＡ３）鎖延長剤を反応させるプレポリマー法；などが知られている。反応させて得られた組成物は、部品、製品の成形時に加熱加工しやすくするために、粉体又はペレット状にするのがよい。

なお、熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物が、上記Ａ１）～Ａ３）以外の成分を有する場合、該成分を市販購入するか、及び／又は調製することにより、熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物を準備することができる。

[0039] ＜＜２）工程＞＞

２）工程は、ポリロタキサンを準備する工程である。この工程は、従来公知の手法、例えばＷＯ２０１０／０２４４３１号公報記載の手法により、調製することができる。

環状分子が、Ｂ１）疎水性修飾基；及びＢ２）－ＯＨ、－NH_2及び－ＳＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基；を有する場合、上記の従来公知の手法で得られたポリロタキサンの環状分子の－ＯＨ基を、Ｂ１）疎水性修飾基；及びＢ２）官能基（－ＯＨ基を除く）に置換することにより得ることができる。

[0040] 例えば、環状分子の－ＯＨ基をＢ１）疎水性修飾基に置換する場合、疎水性修飾基を付与するためのモノマーや化合物との相溶性、反応に用いた溶媒への溶解性、置換反応の容易性などに依存するが、まず環状分子の－ＯＨ基の一部を、他の置換基（例えば、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル

基、アセチル基、ブチルカルバモイル基など）に置換し、その後、環状分子の残りの－ＯＨ基、又は該他の置換基上の－ＯＨ基に疎水性修飾基を置換してもよい。具体的な例として、環状分子がシクロデキストリンの場合、該シクロデキストリンの水酸基の一部をヒドロキシプロピル基に置換してからε－カプロラクトンを用いてシクロデキストリンの－ＯＨ及びシクロデキストリンの－ＯＨに疎水性修飾基であるポリカプロラクトン基を修飾することが挙げられる。ここで、ヒドロキシプロピル基を置換することで、作製されたポリロタキサンがε－カプロラクトンに相溶できるようになり、反応が容易に進行できる。

また、その疎水性修飾基上に、さらにＢ２）官能基を設けてもよい。

環状分子の－ＯＨ基をＢ１）疎水性修飾基に置換する際の条件は、用いるポリロタキサン、即ち用いる直鎖状分子、用いる封鎖基などに依存するが、常温～１３０℃、常圧であるのがよい。

[0041] また、ポリロタキサンの環状分子が有する－ＯＨ基を、－ＯＨ基以外のＢ２）官能基に置換する場合、既存の置換法又は反応法を用いて行うことができる。例えば、－ＯＨ基にカルボン酸基を付与してから、該カルボン酸基に－NH_2基を付与することで、Ｂ２）官能基が－NH_2基とすることができる。この際の条件は、用いるポリロタキサン、即ち用いる直鎖状分子、用いる封鎖基などに依存するが、常温～１３０℃、常圧であるのがよい。

さらに、Ｂ１）疎水性修飾基を先に付与した場合、該Ｂ１）疎水性修飾基にＢ２）官能基を付与することもできる。この場合、該Ｂ１）疎水性修飾基が有する基に依存するが、例えば該Ｂ１）疎水性修飾基が－ＯＨ基を有する場合、上記と同様に、既存の置換法又は反応法を用いて、－ＯＨ基を、－ＯＨ基以外のＢ２）官能基に置換することができ、例えば、－ＯＨ基にカルボン酸基を付与してから、該カルボン酸基に－NH_2基を付与することで、Ｂ２）官能基が－NH_2基とすることができる。

[0042] ＜＜３）工程＞＞

３）工程は、上記１）工程及び２）工程で準備したＡ）熱可塑性ウレタン

エラストマー用組成物及びＢ）ポリロタキサンを、混合して熱可塑性エラストマー用組成物を得る工程である。

混合において、溶媒を用いても、用いなくてもよい。溶媒を用いる場合、混合した後に該溶媒を除去するのがよい。

[0043] ＜＜４）工程＞＞

４）工程は、上記で得られた熱可塑性エラストマー用組成物を加熱成形し、その後、冷却する工程である。加熱成形は、既存の方法で行うことができる。例えば、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形、粉末成形、カレンダー成形などを挙げることができるが、これらに限定されない。

加熱成形は、用いるＡ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物、用いるＢ）ポリロタキサン、それらの混合比などに依存するが、温度：１２０～２００℃、好ましくは１４０～１８０℃、圧力：常圧～８０ｋｇｆ／ｃｍ^2、好ましくは２０～７０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}であるのがよい。

また、冷却は、用いるＡ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物、用いるＢ）ポリロタキサン、それらの混合比などに依存するが、室温～６０℃であるのがよい。

[0044] ＜熱可塑性エラストマー＞

上記の方法などにより、上述の熱可塑性エラストマー用組成物から、熱可塑性エラストマーを得ることができる。

本願に係る熱可塑性エラストマーは、所望の伸び、所望の強度、及び所望の耐摩耗性を有するのがよい。

[0045] ＜伸び及び強度＞

＜＜引張り強度、伸び＞＞

これらは、ＪＩＳ　Ｋ　７３１１に準ずる引張試験によって測定する。試験片を引張り、破断した際の応力を引張強度とする。また、伸びは、以下の式に基づく。式中、試験前の長さＬ$_0$の試験片を引張り、破断した際の試験片の長さをＬｔとした。

伸び（％）＝（Ｌｔ－Ｌ$_0$）／Ｌ$_0$×１００。

本願に係る熱可塑性エラストマーは、所望の伸びとして、２００～８００％の値を有するのがよい。

また、本願に係る熱可塑性エラストマーは、所望の引張り強度として、２０～６０ＭＰａの値を有するのがよい。

[0046] ＜耐摩耗性＞

本願に係る熱可塑性エラストマーは、下記に詳述するテーバー摩耗試験での摩耗量が所望の値を有するのがよい。

ここで、テーバー摩耗試験は、ア）本願の熱可塑性エラストマー用組成物から形成される熱可塑性エラストマー「ア」と、イ）上記ア）で用いた熱可塑性エラストマー用組成物からＢ）成分だけを除いた組成物から形成される熱可塑性エラストマー「イ」と、について、同条件下で測定する。

[0047] 熱可塑性エラストマー「ア」のテーバー摩耗量Ｘと、熱可塑性エラストマー「イ」のテーバー摩耗量Ｙとの比、Ｘ／Ｙを求め、該Ｘ／Ｙが０．８５以下、好ましくは０．８０以下、より好ましくは０．０５～０．７５、最も好ましくは０．１０～０．６５であるのがよい。

なお、テーバー摩耗試験を同条件下で行うため、上記比Ｘ／Ｙに変更はないが、好ましくは、双方の試験を、試料の厚みを同一とし、摩耗回転数を同一とし、且つ摩耗輪の種類を同一とする条件でテーバー摩耗試験を行うのがよい。

[0048] 本願の熱可塑性エラストマーは、上記特性を有するため、自動車内装・外装・機能部品；電気絶縁材料、携帯電話器、キーボードシート、時計バンドなどの電気電子部品；パッキン、ＯＡ機器のローラ類・クリーニングブレード・ハウジング、封止材料、無機材料のバインダー、ボールジョイント、ギア類、ダストカバー、ホース類、チューブ類、キャスター、ベルトコンベア、電線ケーブル、丸ベルトなどの機械・工業部品；スキーブーツ、スポーツシューズ、ゴーグルなどのスポーツ・レジャー部品；介護用寝具材料、医療用手袋、透析チューブなどの介護・医療用材料；接着剤、合成皮革、容器類

、建材、家具などに用いることができるが、これらに限定されない。

以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

実施例

[0049] ＜Ａ．熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物の準備＞

熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物として、市販のポリエーテルポリオールＴＰＵであるレザミンP-2383（大日精化製）を使用した。

[0050] ＜Ｂ．ポリロタキサンの調製＞

ＷＯ２００５／０８０４６９又はＷＯ２０１０／０２４４３１に記載された方法により、ポリロタキサンを調製した。より具体的には、ＷＯ２００５／０８０４６９の実施例３に記載されるヒドロキシプロピル基で修飾したポリロタキサン（ＨＡＰＲ）を調製した。

なお、本実施例で合成したポリロタキサンの^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析は、４００ＭＨｚのＪＥＯＬ　ＪＮＭ－ＡＬ４００（日本電子株式会社製）で行った。

ポリロタキサンの分子量、分子量分布の測定は、ＴＯＳＯＨ ＨＬＣ-８２２０ＧＰＣ装置で行った。カラム：ＴＳＫガードカラムＳｕｐｅｒ　ＡＷ－ＨとＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＡＷＭ－Ｈ（２本連結）、溶離液：ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）／０．０１Ｍ ＬｉＢｒ、カラムオーブン：５０℃、流速：０．５ｍｌ／ｍｉｎ、試料濃度：約０．２ｗｔ／ｖｏｌ％、注入量：２０μｌ、前処理：０．２μｍフィルターでろ過、スタンダード分子量：ＰＥＯ、の条件下で測定した。さらに、赤外分光分析（ＩＲ）の測定は、Nicolet4700（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）で行った。

[0051] ＜＜カプロラクトン基を有するポリロタキサンの調製＞＞

ポリエーテルポリオール（ＴＰＵ、レザミンP-2383（大日精化製））との相溶性を得るため、以下の方法で、カプロラクトン基を有するポリロタキサンを作製した。

上記で得たＨＡＰＲ　１０ｇを三口フラスコに入れ、窒素をゆっくり流し

ながら、ε－カプロラクトン４５ｇを導入した。１００℃、３０分間メカニカル撹拌機によって均一に撹拌した後、反応温度を１３０℃まで上げ、予めトルエンで薄めた２－エチルヘキサン酸スズ（５０ｗｔ％溶液）１．６ｇを添加し、５時間反応させ、溶媒を除去し、カプロラクトン基を有するポリロタキサン（ＰＲ）５５ｇを得た。また、ＧＰＣにより、重量平均分子量Ｍｗ：５８０，０００、分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ：１．５を確認した。

[0052] ＜作製と物性評価＞

（実施例１）

ポリエーテルポリオール（ＴＰＵ、レザミンP-2383（大日精化製））のペレット１００重量部に対して、上記で得たＰＲ　０．２５重量部を、一般のスクリュー式射出成形機で成形した。

射出機のゾーン温度を１６０～１８０℃として、厚さ２．０ｍｍのシート状の熱可塑性エラストマーを得た。該シート状の熱可塑性エラストマーを使用し、以下に示す評価項目を実施した。その結果を表１に示す。

[0053] （実施例２～実施例４）

実施例１において、ＰＲの量を、０．２５重量部から、０．５０重量部（実施例２）、０．７５重量部（実施例３）又は１．０重量部（実施例４）に変更した以外、実施例１と同様に、厚さ２．０ｍｍのシート状の熱可塑性エラストマーを得て、実施例１と同様の評価項目について評価した。その結果についても、表１に示す。

[0054] （比較例１）

実施例１において、ＰＲを除いた以外、実施例１と同様に、厚さ２．０ｍｍのシート状物質を得て、実施例１と同様の評価項目について評価した。その結果についても、表１に示す。

[0055] ＜＜粘度＞＞

Ｂ型粘度計（DV-E、Brookfield社製）を用いて１９０℃における粘度を測定した。

＜＜硬度（ＪＩＳ　Ａ）＞＞

タイプＡデュロメーターを用いて、ＪＩＳ　Ｋ　７３１１に準じて測定した。

[0056] ＜＜引張り強度、伸び、１０％モジュラス、５０％モジュラス、１００％モジュラス＞＞

上述したとおり、ＪＩＳ　Ｋ　７３１１に準ずる引張試験によって測定した。試験片を引張り、破断した際の応力を引張強度とした。

また、伸びは、以下の式に基づく。式中、試験前の長さL_0の試験片を引張り、破断した際の試験片の長さをＬｔとした。

伸び（％）＝（Ｌｔ－L_0）／L_0×１００。

伸びが１０％、５０％、１００％における応力をそれぞれ１０％モジュラス、５０％モジュラス、１００％モジュラスとした。

＜＜引裂き強度＞＞

ＪＩＳ　Ｋ　７３１１に準じて直角形引裂き試験片を用いて測定した。

[0057] ＜＜テーバー摩耗＞＞

ＪＩＳ　Ｋ　７３１１に準じた条件下で、テーバー摩耗試験機を用いて摩耗量（ｍｇ）を測定した。なお、実施例１～４及び比較例１の試料についてその厚みを２．０ｍｍとし、同一とした。また、テーバー摩耗試験の摩耗回転数及び摩耗輪の種類は、実施例１～４及び比較例１に対して、すべて同一とした。

また、実施例１～４の摩耗量をＸ（実施例１～４について、それぞれＸ１～Ｘ４）とし、比較例１の摩耗量をＹとし、Ｘ／Ｙを計算した結果を、表１に示す。

[0058] 表１から次のことがわかる。即ち、実施例１～４の熱可塑性エラストマーは、所望の伸び、強度、テーバー摩耗量を有することがわかる。特に、テーバー摩耗量については、Ｘ／Ｙの値が０．６４以下であることがわかり、実施例１～４の熱可塑性エラストマーが所望の耐摩耗性を有することがわかる。ポリロタキサンを配合し、適切な条件下に混合、加工することで、部分的にポリロタキサンの環状分子とＴＰＵを結合することが考えられる。それに

よって、得られたポリロタキサン含有ＴＰＵには、摩耗時にかかる応力を均等に分散することができ、優れた摩耗特性を示す。強度と伸びが少し向上するのもポリロタキサンの配合効果と言える。

[0059] [表1]

表１．　実施例１～４及び比較例１の配合組成と物性

配　合	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１
レザミンP-2383	100	100	100	100	100
ポリロタキサン	0.25	0.50	0.75	1.0	0
物　性					
粘度（dPa.s）	29300	30100	27800	32100	27700
硬度（JIS A）	83	83	83	83	83
10%モジュラス（MPa）	1.2	1.2	1.3	1.3	1.2
50%	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
100%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.1
引張り強度（MPa）	24.4	25.9	25.1	24.8	21.4
伸び（%）	470	477	477	468	458
引裂き強度（kN/m）	71.2	72.9	72.3	74.5	71.1
テーバー摩耗（mg）	17	16	18	17	28
Ｘ／Ｙ	0.61	0.57	0.64	0.61	ー

請求の範囲

[請求項1] Ａ）　Ａ１）ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のポリオール、Ａ２）ジイソシアネート、及びＡ３）鎖延長剤を有する熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物；及び

Ｂ）環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；

を含有する熱可塑性エラストマー用組成物。

[請求項2] 前記Ｂ）ポリロタキサンの前記環状分子が、

Ｂ１）疎水性修飾基；及び

Ｂ２）－ＯＨ、－NH_2及び－ＳＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基；

を有する、請求項１記載の熱可塑性エラストマー用組成物。

[請求項3] 前記Ｂ１）疎水性修飾基が、カプロラクトン由来の疎水性修飾基であり、且つ前記Ｂ２）官能基が－ＯＨである請求項２記載の熱可塑性エラストマー用組成物。

[請求項4] 前記Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物１００重量部に対して、前記Ｂ）ポリロタキサンが、０．１０～１０．０重量部である請求項１～３のいずれか１項記載の熱可塑性エラストマー用組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項記載の熱可塑性エラストマー用組成物に由来する熱可塑性エラストマー。

[請求項6] 前記熱可塑性エラストマーのテーバー摩耗試験Ｔの測定値である第１のテーバー摩耗量Ｘと、前記熱可塑性エラストマーから前記Ｂ）成分を除いて形成される対照熱可塑性エラストマーのテーバー摩耗試験Ｔの測定値である第２のテーバー摩耗量Ｙとの比、Ｘ／Ｙが０．８５以下である請求項５記載の熱可塑性エラストマー。

[請求項7] 熱可塑性エラストマーの製造方法であって、

１）　Ａ１）ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のポリオール、Ａ２）ジイソシアネート、及びＡ３）鎖延長剤を有する熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物を準備する工程；

２）　Ｂ）環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンを準備する工程；

３）　前記Ａ）熱可塑性ウレタンエラストマー用組成物及び前記Ｂ）ポリロタキサンを混合して熱可塑性エラストマー用組成物を得る工程；

４）　前記熱可塑性エラストマー用組成物を加熱成形し、その後、冷却する工程；

を有することにより、熱可塑性エラストマーを得る、上記方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/050620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L75/04(2006.01)i, *C08G18/42*(2006.01)i, *C08G18/44*(2006.01)i, *C08G18/48*(2006.01)i, *C08L71/02*(2006.01)i, *A61L29/00*(2006.01)n

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)
C08L75/04, C08G18/42, C08G18/44, C08G18/48, C08L71/02, A61L29/00

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-241401 A (Advanced Softmaterials Inc.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims; paragraphs [0043] to [0047]; examples & WO 2012/165402 A	1-7
Y	WO 2010/024431 A1 (Advanced Softmaterials Inc.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0032] to [0036]; examples & JP 5542056 B & US 2011/0124823 A1 claims; paragraphs [0090] to [0108]; examples & US 2014/0296450 A1 & EP 2295490 A1 & CN 102105515 A & KR 10-2011-0058743 A	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
"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	Date of mailing of the international search report
02 March 2016 (02.03.16)	15 March 2016 (15.03.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/050620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/108514 A1 (Advanced Softmaterials Inc.), 09 September 2011 (09.09.2011), claims; paragraphs [0030] to [0034]; examples & US 2012/0314937 A1 claims; paragraphs [0076] to [0084]; examples & KR 10-2011-0097690 A	1-7
Y	WO 2011/108515 A1 (Advanced Softmaterials Inc.), 09 September 2011 (09.09.2011), claims; paragraphs [0037] to [0041]; examples & JP 5701853 B	1-7
Y	WO 2012/165401 A1 (Advanced Softmaterials Inc.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; paragraphs [0043] to [0047]; examples (Family: none)	1-7
Y	WO 2013/099842 A1 (Advanced Softmaterials Inc.), 07 April 2013 (07.04.2013), claims; paragraphs [0050] to [0056]; examples & CN 104024278 A	1-7
Y	JP 2009-508598 A (Polynovo Biomaterials Pty Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims; paragraph [0024]; examples & JP 5351516 B & US 2009/0175921 A1 claims; paragraph [0029]; examples & US 2011/0287102 A1 & US 2015/0105530 A1 & WO 2007/033418 A1 & EP 1945690 A1 & CN 101296958 A & AU 2006294414 A	1-7
P,X	WO 2015/174187 A1 (Ube Industries, Ltd.), 19 November 2015 (19.11.2015), claims; examples (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５０６２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L75/04(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C08G18/44(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, A61L29/00(2006.01)n

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.　C08L75/04, C08G18/42, C08G18/44, C08G18/48, C08L71/02, A61L29/00

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　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2011-241401 A (アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社) 2011.12.01, 特許請求の範囲、［００４３］－［００４７］、実施例 & WO 2012/165402 A	1-7
Y	WO 2010/024431 A1 (アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社) 2010.03.04, 特許請求の範囲、［００３２］－［００３６］、実施例 & JP 5542056 B & US 2011/0124823 A1; claims,［００９０］－［０１０８］, examples & US 2014/0296450 A1 & EP 2295490 A1 & CN 102105515 A & KR 10-2011-0058743 A	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	国際調査報告の発送日
０２．０３．２０１６	１５．０３．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	３３４６
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	大▲わき▼　弘子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2011/108514 A1（アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社）2011.09.09，特許請求の範囲、［００３０］－［００３４］、実施例 & US 2012/0314937 A1；claims,［００７６］－［００８４］,examples & KR 10-2011-0097690 A	1-7
Y	WO 2011/108515 A1（アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社）2011.09.09，特許請求の範囲、［００３７］－［００４１］、実施例 & JP 5701853 B	1-7
Y	WO 2012/165401 A1（アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社）2012.12.06，特許請求の範囲、［００４３］－［００４７］、実施例 （ファミリーなし）	1-7
Y	WO 2013/099842 A1（アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社）2013.04.07，特許請求の範囲、［００５０］－［００５６］、実施例 & CN 104024278 A	1-7
Y	JP 2009-508598 A（ポリィノボ　バイオマテリアルズ　ビーティワイ　リミテッド）2009.03.05，特許請求の範囲、［００２４］、実施例 & JP 5351516 B & US 2009/0175921 A1；claims,［００２９］,examples & US 2011/0287102 A1 & US 2015/0105530 A1 & WO 2007/033418 A1 & EP 1945690 A1 & CN 101296958 A & AU 2006294414 A	1-7
P,X	WO 2015/174187 A1（宇部興産株式会社）2015.11.19，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-7