



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202513656 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：113127006 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08G63/672 (2006.01) C08L67/02 (2006.01)
 C08K5/527 (2006.01) C08K5/5393 (2006.01)
 C08K5/3492 (2006.01) C08J3/20 (2006.01)

(30)優先權：2023/07/21 日本 2023-119425

(71)申請人：日商東洋紡MC股份有限公司(日本) TOYOBO MC CORPORATION (JP)
 日本

(72)發明人：住野翔鄉 SUMINO, SHOGO (JP)；赤石卓也 AKAISHI, TAKUYA (JP)；玉城勇氣 TAMASHIRO, YUKI (JP)

(74)代理人：周良吉；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

聚酯彈性體組成物

(57)摘要

本發明提供在由含有氟原子且源自生質資源之 PTMG 誘導並聚合而成之聚酯彈性體中，耐熱性優良，聚酯彈性體在聚合後之鑄造過程中不會發泡而能夠量產成型品，並且還原黏度、色調優良者。一種聚酯彈性體組成物，其含有硬鏈段與軟鏈段鍵結而成之聚酯彈性體，該硬鏈段係由以芳香族二羧酸與脂肪族及/或脂環族二醇做為構成成分之聚酯構成，該軟鏈段係以脂肪族聚醚作為構成成分，該芳香族二羧酸與該脂肪族及/或脂環族二醇係源自化石燃料資源，該脂肪族聚醚係源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇，且含有氟原子，以相對於該聚酯彈性體 100 質量份為 0.01~1 質量份之比率含有過氧化物分解劑。

The present invention aims to provide a polyester elastomer derived and polymerized from PTMG derived from a biomass resource containing fluorine atom, which polyester elastomer is excellent in heat resistance, allows a mass production of molded article without producing foam during a casting process after the polymerization, and is excellent in reduced viscosity and color. According to the present invention, there is provided a polyester elastomer composition containing a polyester elastomer, wherein a hard segment and a soft segment are bound to each other, wherein the hard segment is formed of a polyester containing, as a constituent component, aromatic dicarboxylic acid and aliphatic and/or alicyclic diol, wherein the soft segment contains, as a constituent component, aliphatic polyether, wherein the aromatic dicarboxylic acid and aliphatic and/or alicyclic diol are/is derived from a fossil fuel resource and the aliphatic polyether is polytetramethylene ether glycol derived from a biomass resource containing fluorine atom, and wherein a peroxide decomposer is contained in a ratio of 0.01 – 1 part by mass in relation to 100 parts by mass of the polyester elastomer.



【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚酯彈性體組成物

【英文發明名稱】 POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION

【中文】

本發明提供在由含有氟原子且源自生質資源之PTMG誘導並聚合而成之聚酯彈性體中，耐熱性優良，聚酯彈性體在聚合後之鑄造過程中不會發泡而能夠量產成型品，並且還原黏度、色調優良者。一種聚酯彈性體組成物，其含有硬鏈段與軟鏈段鍵結而成之聚酯彈性體，該硬鏈段係由以芳香族二羧酸與脂肪族及/或脂環族二醇做為構成成分之聚酯構成，該軟鏈段係以脂肪族聚醚作為構成成分，該芳香族二羧酸與該脂肪族及/或脂環族二醇係源自化石燃料資源，該脂肪族聚醚係源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇，且含有氟原子，以相對於該聚酯彈性體100質量份為0.01~1質量份之比率含有過氧化物分解劑。

【英文】

The present invention aims to provide a polyester elastomer derived and polymerized from PTMG derived from a biomass resource containing fluorine atom, which polyester elastomer is excellent in heat resistance, allows a mass production of molded article without producing foam during a casting process after the polymerization, and is excellent in reduced viscosity and color. According to the present invention, there is provided a polyester elastomer composition containing a polyester elastomer, wherein a hard segment and a soft segment are bound to each other, wherein the hard segment is formed of a polyester containing, as a constituent component, aromatic dicarboxylic acid and aliphatic and/or alicyclic diol, wherein the

soft segment contains, as a constituent component, aliphatic polyether, wherein the aromatic dicarboxylic acid and aliphatic and/or alicyclic diol are/is derived from a fossil fuel resource and the aliphatic polyether is polytetramethylene ether glycol derived from a biomass resource containing fluorine atom, and wherein a peroxide decomposer is contained in a ratio of 0.01 – 1 part by mass in relation to 100 parts by mass of the polyester elastomer.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚酯彈性體組成物

【英文發明名稱】 POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION

【技術領域】

【0001】

本發明係關於含有由源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇(PTMG)誘導並聚合而得之聚酯彈性體之聚酯彈性體組成物，特別是關於耐熱性優良、聚酯彈性體在聚合後之鑄造過程中不會發泡而能夠量產丸粒產品，並且還原黏度、色調優良且含有源自生質資源之聚酯彈性體之聚酯彈性體組成物。

【先前技術】

【0002】

聚酯彈性體作為射出成形性、擠出成形性優良、機械強度高，彈性回復性、耐衝擊性、柔軟性等橡膠性質、耐熱性及耐寒性優良之材料，被使用在汽車零件、電氣/電子零件、纖維、薄膜、運動器材零件等廣泛的用途。

【0003】

由於近年對於化石燃料資源枯竭的擔憂、大氣中二氧化碳的增加之類的世界規模下之環境問題之背景，各種聚合物之生質化正在進展。例如有人使用源自生質資源之PTMG作為聚酯彈性體之軟鏈段。由於生質資源係能夠再生的資源，就SDGs、碳中和之觀點而言，認為其在今後的聚合物開發中會成為重要的設計思想。

【0004】

由於市售之源自生質資源之PTMG係以批次法使用氟系觸媒製造，故氟原子會代替末端之羥基混入。若由此含有氟原子的PTMG誘導並使聚酯彈性體進行聚合，聚合物之耐熱性會惡化。

【0005】

專利文獻1中，針對由該氟原子所致之耐熱性惡化之問題，提案使用氟含量係100ppm以下之PTMG。並且，為了該低氟含量之PTMG之生成，提案使用氟系以外之強酸觸媒之方法、使用氟系觸媒之情形係在聚合後以鹼性之水系溶劑進行清洗並將氟系雜質去除。但是，由於前者的方法無法使用在源自生質資源之PTMG，而後者的方法在工業用排水面之負荷大，故源自生質資源之PTMG之製造步驟中沒有採用。

【0006】

此外，專利文獻2中，提案為了得到氟含量少的PTMG而添加比脫水所需要的量更大量的發煙硫酸。但是，由於此方法對工業排水面之負荷也非常大，且生產性差，故源自生質資源之PTMG之製造步驟中沒有採用。

【0007】

此外，專利文獻3中，提案為了得到氟含量係100ppm以下(宜為20ppm以下)之PTMG而使用氟系以外之強酸觸媒、以鹼性之水系溶劑進行清洗以去除氟系之雜質，除此之外，為了降低由PTMG誘導並聚合而得之聚酯彈性體中之四氫呋喃含量並改善耐熱性，還提案使PTMG中含有5~20ppm之磷酸。但是，此含有磷酸之方法係藉由使聚合用觸媒失活來降低四氫呋喃之生成量，作為結果只是延遲鑄造時發泡產生的時間，磷酸不會作用在由於氟原子之存在而產生之過氧化物，因此無法抑制發泡本身。此外，專利文獻3之實施例中，只有在使用氟含量係未達20ppm之PTMG時會觀察到耐熱性之改善。

【0008】

現在，由於源自化石燃料資源之PTMG可以不使用氟系觸媒而用連續法良好地量產，因此可解決由含有氟原子所導致之上述問題。但是，如上述般使用市售之源自生質資源之PTMG之情形，由於在PTMG中含有約20~200ppm之氟原子，因此依然存在上述問題。所以若直接誘導源自生質資源之PTMG並使聚酯彈性體進行聚合，則得到的聚酯彈性體之耐熱性較低，由於聚合後之反應罐內之熱滯留，在用以製造丸粒產品之鑄造過程中會產生發泡，非常難以一次性地獲得大量的樣品。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

專利文獻1：日本特開昭57-117527號公報

專利文獻2：日本特開平6-206998號公報

專利文獻3：日本特開平8-302000號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】

本發明係有鑑於該習知技術之現狀而發想者，其目的係提供含有源自生質資源之聚酯彈性體之聚酯彈性體組成物及其製造方法，此等係即使使用由含有氟原子且源自生質資源之PTMG誘導並聚合而得之聚酯彈性體時，耐熱性優良，聚酯彈性體在聚合後之鑄造過程中不會發泡而能夠量產丸粒產品，並且還原黏度、色調優良。

[解決課題之手段]

【0011】

本案發明者為了達成上述目的，針對由含有氟原子且源自生質資源之PTMG誘導並聚合而得之聚酯彈性體之耐熱性之降低，特別是針對成型品之製造時之鑄造過程中發泡之原因進行潛心研究的結果，發現由於PTMG中之氟原子在鑄造時會促進過氧化物之生成，因為此過氧化物而導致耐熱性惡化，在鑄造過程中產生發泡。並且，基於該見解，為了抑制過氧化物之生成，發現藉由在聚合後添加特定量之過氧化物分解劑，可以抑制鑄造過程中產生的發泡並防止耐熱性之惡化。

【0012】

亦即，本發明係基於這些見解而完成者，且構成下述(1)~(6)。

(1)一種聚酯彈性體組成物，其含有硬鏈段與軟鏈段鍵結而成之聚酯彈性體，該硬鏈段係由以芳香族二羧酸與脂肪族及/或脂環族二醇作為構成成分之聚酯構成，該軟鏈段係以脂肪族聚醚作為構成成分，其特徵在於該芳香族二羧酸與該脂肪族及/或脂環族二醇係源自化石燃料資源，該脂肪族聚醚係源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇，且含有氟原子，以相對於該聚酯彈性體100質量份為0.01~1質量份之比率含有過氧化物分解劑。

(2)如(1)之聚酯彈性體組成物，其中，脂肪族聚醚含有20~200ppm之比率之氟原子。

(3)如(1)之聚酯彈性體組成物，其中，過氧化物分解劑係選自由亞磷酸酯、亞磷酸酯、及受阻胺系安定劑構成之群組中之至少1種。

(4)如(1)之聚酯彈性體組成物，其中，聚酯彈性體組成物之還原黏度係1.2dl/g以上。

(5)如(1)之聚酯彈性體組成物，其中，聚酯彈性體組成物之Co-b值係7以下。

(6)一種聚酯彈性體組成物之製造方法，其係如(1)~(5)中任一項之聚酯彈性體組成物之製造方法，係在聚酯彈性體之聚合完成後之鑄造前添加過氧化物分解劑。

[發明之效果]

【0013】

本發明之聚酯彈性體組成物，即使是使用由含有氟原子且源自生質資源之PTMG誘導並聚合而得之聚酯彈性體，由於藉由過氧化物分解劑之摻合，由氟原子所致之鑄造時過氧化物之生成受到抑制，因此耐熱性高，聚酯彈性體在聚合後之鑄造過程中不會發泡，而能夠量產丸粒產品。此外，本發明之聚酯彈性體組成物即使是使用源自生質資源之PTMG作為聚酯彈性體之原料，還原黏度、色調仍優良。所以，本發明之聚酯彈性體組成物可以良好地使用源自生質資源之PTMG作為原料，因此對於化石燃料資源的枯竭等世界性的環境問題之解決有很大的貢獻。

【實施方式】

【0014】

本發明之聚酯彈性體組成物含有硬鏈段與軟鏈段鍵結而成之聚酯彈性體，該硬鏈段係以源自化石燃料資源之芳香族二羧酸及源自化石燃料資源之脂肪族及/或脂環族二醇作為構成成分之聚酯構成，該軟鏈段係以含有氟原子且源自生質資源之PTMG作為構成成分，其特徵為以相對於聚酯彈性體100質量份為0.01~1質量份之比率含有過氧化物分解劑。

【0015】

作為構成聚酯彈性體之硬鏈段之聚酯之芳香族二羧酸，可廣泛使用通常的芳香族二羧酸，主要的芳香族二羧酸，宜為對苯二甲酸或萘二甲酸(異構物之中

宜為2,6-萘二甲酸)。此等芳香族二羧酸之含量，在構成硬鏈段之聚酯的全部二羧酸中，宜為70莫耳%以上，較宜為80莫耳%以上，更宜為90莫耳%以上，亦可以係100莫耳%。作為對苯二甲酸及萘二甲酸以外之二羧酸成分，可舉例：二苯基二甲酸、間苯二甲酸、5-磺基間苯二甲酸鈉等芳香族二羧酸、環己烷二甲酸、四氫鄰苯二甲酸酐等脂環族二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二聚酸、氯化二聚酸等脂肪族二羧酸等。此等可以在不會使樹脂之熔點大幅降低之範圍內使用，其量宜為全部酸成分的30莫耳%以下，較宜為20莫耳%以下，更宜為10莫耳%以下，亦可以係0莫耳%。使用此等二羧酸作為聚酯彈性體之原料之情形，亦可以係二羧酸之酯體。例如，作為原料亦能夠使用對苯二甲酸、亦能夠使用對苯二甲酸二甲酯。

【0016】

此外，作為構成硬鏈段之聚酯之脂肪族或脂環族二醇，可廣泛使用一般的脂肪族或脂環族二醇，沒有特別限定，但主要宜為碳數2~8之亞烷基二醇類。具體而言，可舉例：乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇等。此等之中，宜為乙二醇、1,4-丁二醇中之任一者。

【0017】

上述構成硬鏈段之聚酯之成分，考量物性、成形性、性價比之觀點，由對苯二甲酸丁二醇酯單元(對苯二甲酸與1,4-丁二醇構成之單元)或是萘二甲酸丁二醇酯單元(2,6-萘二甲酸與1,4-丁二醇構成之單元)構成者為適宜。

【0018】

此外，事前製造適合作為構成聚酯彈性體之硬鏈段之聚酯的芳香族聚酯，然後使其與軟鏈段成分進行共聚合之情形，該芳香族聚酯可以依據通常的聚酯之製造法輕易獲得。此外，該聚酯宜為具有數目平均分子量10000~40000者。本

發明中，構成硬鏈段之前述芳香族二羧酸與前述脂肪族及/或脂環族二醇，係使用源自化石燃料資源者。

【0019】

構成聚酯彈性體之軟鏈段之脂肪族聚醚係使用PTMG。本發明中使用的PTMG係源自生質資源者。該PTMG可以取得市售品使用，適宜使用例如三菱化學製之BioPTMG1000、BioPTMG2000等。由於源自生質資源之PTMG係以批次式使用氟系觸媒製造，故氟原子會代替末端之羥基混入。因此，本發明中使用的PTMG亦含有氟原子。其含量，一般而言係20~200ppm，進一步係40~180ppm，特別係50~160ppm。

【0020】

PTMG之數目平均分子量，宜為500~4000，較宜為700~3000，更宜為800~2500。若數目平均分子量未達上述範圍，則有難以表現彈性體特性之情形。另一方面，若數目平均分子量超過上述範圍，則有與硬鏈段成分之相容性降低，變得難以共聚合成嵌段狀之情形。

【0021】

聚酯彈性體宜為以對苯二甲酸、1,4-丁二醇、及PTMG作為主要成分之共聚物。此情形下，在構成聚酯彈性體之二羧酸成分中，對苯二甲酸宜為40莫耳%以上，較宜為70莫耳%以上，更宜為80莫耳%以上，特宜為90莫耳%以上。在構成聚酯彈性體之二醇成分中，1,4-丁二醇與PTMG之合計宜為40莫耳%以上，較宜為70莫耳%以上，更宜為80莫耳%以上，特宜為90莫耳%以上。

【0022】

本發明中之硬鏈段之質量，係指由芳香族二羧酸與脂肪族及/或脂環族二醇構成之成分質量，軟鏈段之質量，係指由芳香族二羧酸與脂肪族聚醚構成之成分質量。例如，若為由對苯二甲酸與1,4-丁二醇、PTMG形成之聚酯彈性體，則

硬鏈段之質量會成為對苯二甲酸丁二醇酯單元(對苯二甲酸與1,4-丁二醇之縮合單元)之質量，軟鏈段之質量會成為對苯二甲酸與PTMG之縮合單元之質量。

【0023】

聚酯彈性體之硬鏈段/軟鏈段之質量比率，宜為5/95~90/10，較宜為10/90~85/15，更宜為15/85~80/20。若硬鏈段量少(PTMG量多)，則會有無法得到滿足作為聚酯彈性體之耐熱老化性、成形性(結晶性)之功能者之情形。相反地若硬鏈段量多(PTMG量少)，則會有硬鏈段成分與軟鏈段成分之相容性降低，難以共聚合成嵌段狀之情形。

【0024】

此外，聚酯彈性體之熔點宜為150~230°C。熔點未達150°C則會有無法得到滿足作為聚酯彈性體之耐熱老化性、成形性(結晶性)之功能者之情形。相反地若熔點超過230°C，則由於含有大量硬鏈段，故相應於此玻璃轉移溫度(Tg)會提高，會有無法得到滿足作為聚酯彈性體之反彈彈性、柔軟性、低溫機械特性之功能者之情形。

【0025】

本發明之聚酯彈性體組成物，相對於聚酯彈性體100質量份含有0.01~1質量份之過氧化物分解劑，宜含有0.02~0.8質量份，較宜含有0.03~0.7質量份。過氧化物分解劑係具有將過氧化物分解成醇之能力之化合物，與單純的安定劑不同。本發明中，即使由於聚酯彈性體之原料之源自生質資源之PTMG中含有的氟原子，在用以製造丸粒產品之鑄造時有作為發泡之原因的過氧化物生成，其也會被過氧化物分解劑分解。因此，鑄造時之發泡受到抑制，聚酯彈性體之耐熱性不會降低。若過氧化物分解劑之含量少於上述範圍，則此效果無法充分發揮。此外，即使過氧化物分解劑之含量多於上述範圍仍無法進一步改善效果，相反地會有損害色調之虞。作為過氧化物分解劑，宜為亞磷酸酯(具有1個碳-磷鍵及2

個磷-氧鍵之化合物、 $R-P-(O-R)_2$ 、亞磷酸酯(具有3個磷-氧鍵之化合物、 $P-(O-R)_3$)、或受阻胺系安定劑(HALS)。作為過氧化物分解劑，由於鑄造時發泡之抑制效果大的觀點，較宜為亞磷酸酯、及亞磷酸酯中之至少一者。前述亞磷酸酯、及亞磷酸酯之化學式中， R 係烴基，可以相同亦可以不同，亦可以係互相連結之結構。烴基，亦可以係烴基、鹵素基等取代基鍵結在烴之結構。一般而言，由於過氧化物分解劑具有磷原子周圍之立體阻礙變得越小則過氧化物分解效果越優良，另一方面作為交換會有過氧化物分解劑本身之耐熱性受損之傾向，故 R 宜為具有至少1個芳香族結構、脂環族結構、或互相連結之環結構。較宜為 R 具有芳香族結構之亞磷酸酯或宜為 R 具有烷基環狀結構之亞磷酸酯，藉此，可以以較低的添加量得到效果，能夠高度地兼具鑄造時之發泡抑制效果與色調等丸粒品質。

【0026】

聚酯彈性體組成物，考量表現長期耐久性(耐熱老化性、耐水性等)之觀點，還原黏度宜為1.2dl/g以上，較宜為1.3dl/g以上，更宜為1.4dl/g以上。若還原黏度未達上述下限，則會有由於分子量小，而無法得到滿足作為聚酯彈性體組成物之長期耐久性之功能者之情形。

【0027】

聚酯彈性體組成物，考量成型品之外觀之觀點， $Co-b$ 值宜為7以下，較宜為6以下，更宜為5.5以下。若 $Co-b$ 超過上述上限，則會有由於所製備的丸粒黃變，大幅損害成型品之外觀，而無法得到令人滿足者之情形。

【0028】

作為決定本發明之聚酯彈性體組成物之組成、及組成比之方法，亦能夠從將試料溶解在氘代氯仿等溶劑並進行測定之 ^1H-NMR 之質子積分比計算得出。

【0029】

接下來，針對本發明之聚酯彈性體組成物之製造方法進行說明。本發明之聚酯彈性體組成物，係藉由根據通常方法使用四丁基鈦酸酯等觸媒並使聚酯彈性體聚合，然後添加過氧化物分解劑而製造。過氧化物分解劑之添加時期，需要係在聚酯彈性體之聚合完成後且用以製造成型品之鑄造前。即使在聚合完成前添加，仍無法充分發揮過氧化物分解劑之上述效果。此外，由於作為發泡之原因的過氧化物係在用以製造成型品之鑄造時生成，故需要在鑄造前添加過氧化物分解劑。

[實施例]

【0030】

以下舉例實施例用以實證本發明之效果，但本發明不受此等實施例任何限定。另外，特性值之評價係根據以下方法進行。

【0031】

(1) 氟含量

使用自動試料燃燒裝置(Mitsubishi Chemical Analytech(股)製)，藉由燃燒離子層析法測定PTMG中之氟含量。

【0032】

(2) 耐熱性

以從聚酯彈性體組成物製造丸粒產品之鑄造過程中是否可以取樣來評價耐熱性。在鑄造過程中股線發泡，夾帶氣泡而無法取樣之情形，係評價為耐熱性差，相反地沒有發泡、或發泡少，並且一致地能夠取樣之情形，係評價為耐熱性優良。具體而言，股線沒有發泡而能夠取樣則評價為「優」。股線些許夾帶氣泡但仍能夠取樣則評價為「可」、股線發泡嚴重而無法取樣則評價為「無法」。

【0033】

(3) 還原黏度(η_{sp}/c)

將聚酯彈性體組成物0.05g溶解在25mL之混合溶劑(苯酚/四氯乙烷=60/40)，使用烏氏黏度管並於30°C測定還原黏度。

【0034】

(4)色差

使用自動色差計(東洋理化工業(股)製)測定聚酯彈性體組成物之Co-b值。Co-b值越大則黃色度越大。

【0035】

實施例1

相對於對苯二甲酸二甲酯(DMT、SK Petrochemical製)56質量份，將1,4-丁二醇(1,4-BDO、三菱化學製)36質量份、源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇(BioPTMG1000、三菱化學製、分子量1000g/mol)8質量份各自進料到反應罐。並且，將作為觸媒之四丁基鈦酸酯(TBT、Nacalai Tesque製)以1-丁醇稀釋成1質量%濃度之溶液，以相對於經精製的聚合物100質量份為0.08質量份之比率進料到反應罐。從室溫耗時150分鐘昇溫至220°C，進行酯交換反應。然後將罐內緩慢地進行減壓同時進一步昇溫，耗時75分鐘成為245°C、1Torr以下並進行初期縮合反應。並且於245°C、1Torr以下之狀態進行聚合反應135分鐘。在聚合反應完成後，將過氧化物分解劑A(磷系抗氧化劑(亞磷酸酯)、ADK STAB PEP-36、ADEKA製)，以相對於精製聚合物100質量份為0.05質量份之比率添加到反應罐，進行攪拌。在攪拌後取出丸粒狀之聚合物，得到實施例1之最終聚酯彈性體組成物。

【0036】

實施例2、3

在實施例1中，將過氧化物分解劑A之添加比率，各自變更成相對於精製聚合物100質量份為0.5質量份、0.15質量份，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到實施例2、3之最終聚酯彈性體組成物。

【0037】

實施例4

在實施例1中，將對苯二甲酸二甲酯及1,4-丁二醇之摻合比率變更為如表1所示，以表1所示之摻合比率使用BioPTMG2000(三菱化學製、分子量2000g/mol)作為源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到實施例4之最終聚酯彈性體組成物。

【0038】

實施例5

在實施例2中，將對苯二甲酸二甲酯及1,4-丁二醇之摻合比率變更為如表1所示，以表1所示之摻合比率使用BioPTMG2000(三菱化學製、分子量2000g/mol)作為源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇，除此之外，以與實施例2同樣之方式，得到實施例5之最終聚酯彈性體組成物。

【0039】

實施例6

在實施例1中，代替對苯二甲酸二甲酯，以表1所示之摻合比率使用2,6-萘二甲酸二甲酯(NDC、SK Petrochemical製)，將1,4-丁二醇及源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到實施例6之最終聚酯彈性體組成物。

【0040】

實施例7

在實施例2中，代替對苯二甲酸二甲酯，以表1所示之摻合比率使用2,6-萘二甲酸二甲酯(NDC、SK Petrochemical製)，將1,4-丁二醇及源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例2同樣之方式，得到實施例7之最終聚酯彈性體組成物。

【0041】

實施例8

在實施例6中，將2,6-萘二甲酸二甲酯、1,4-丁二醇及源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例6同樣之方式，得到實施例8之最終聚酯彈性體組成物。

【0042】

實施例9

在實施例7中，將2,6-萘二甲酸二甲酯、1,4-丁二醇及源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例7同樣之方式，得到實施例9之最終聚酯彈性體組成物。

【0043】

實施例10

在實施例3中，代替過氧化物分解劑A，使用過氧化物分解劑B(磷系抗氧化劑(亞磷酸酯)、HOSTANOX P-EPQ、Clariant Japan製)，除此之外，以與實施例3同樣之方式，得到實施例10之最終聚酯彈性體組成物。

【0044】

實施例11

在實施例10中，將對苯二甲酸二甲酯及1,4-丁二醇之摻合比率變更為如表1所示，以表1所示之摻合比率使用BioPTMG2000(三菱化學製、分子量2000g/mol)作為源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇，除此之外，以與實施例10同樣之方式，得到實施例11之最終聚酯彈性體組成物。

【0045】

實施例12

在實施例10中，代替對苯二甲酸二甲酯，以表1所示之摻合比率使用2,6-萘二甲酸二甲酯(NDC、SK Petrochemical製)，將1,4-丁二醇及源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例10同樣之方式，得到實施例12之最終聚酯彈性體組成物。

【0046】

實施例13

在實施例10中，代替對苯二甲酸二甲酯，以表1所示之摻合比率使用2,6-萘二甲酸二甲酯(NDC、SK Petrochemical製)，將1,4-丁二醇及源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例10同樣之方式，得到實施例13之最終聚酯彈性體組成物。

【0047】

實施例14

在實施例3中，代替過氧化物分解劑A，使用過氧化物分解劑C(受阻胺系HALS、Chimassorb 944 FDL、BASF Japan製)，除此之外，以與實施例3同樣之方式，得到實施例14之最終聚酯彈性體組成物。

【0048】

實施例15

在實施例14中，將對苯二甲酸二甲酯及1,4-丁二醇之摻合比率變更為如表1所示，以表1所示之摻合比率使用BioPTMG2000(三菱化學製、分子量2000g/mol)作為源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇，除此之外，以與實施例14同樣之方式，得到實施例15之最終聚酯彈性體組成物。

【0049】

實施例16

在實施例14中，代替對苯二甲酸二甲酯，以表1所示之摻合比率使用2,6-萘二甲酸二甲酯(NDC、SK Petrochemical製)，將1,4-丁二醇及源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例14同樣之方式，得到實施例16之最終聚酯彈性體組成物。

【0050】

實施例17

在實施例14中，代替對苯二甲酸二甲酯，以表1所示之摻合比率使用2,6-萘二甲酸二甲酯(NDC、SK Petrochemical製)，將1,4-丁二醇及源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例14同樣之方式，得到實施例17之最終聚酯彈性體組成物。

【0051】

比較例1

在實施例1中，在聚合反應完成後沒有添加過氧化物分解劑A，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到比較例1之最終聚酯彈性體組成物。

【0052】

比較例2

實施例1中，將過氧化物分解劑A之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到比較例2之最終聚酯彈性體組成物。

【0053】

比較例3

在實施例1中，將過氧化物分解劑A之摻合比率變更為如表1所示，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到比較例3之最終聚酯彈性體組成物。

【0054】

比較例4

在實施例1中，代替過氧化物分解劑A，以表1所示之摻合比率使用不具有過氧化物分解能力的安定劑A(受阻酚系抗氧化劑、Irganox1098、BASF Japan製)，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到比較例4之最終聚酯彈性體組成物。

【0055】

比較例5

在實施例1中，代替過氧化物分解劑A，以表1所示之摻合比率使用不具有過氧化物分解能力的安定劑B(半受阻酚系抗氧化劑、ADK STAB AO-80、ADEKA製)，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到比較例5之最終聚酯彈性體組成物。

【0056】

比較例6

在實施例1中，代替過氧化物分解劑A，以表1所示之摻合比率使用不具有過氧化物分解能力的安定劑C(硫系抗氧化劑、Rasmit LG、第一工業製藥製)，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到比較例6之最終聚酯彈性體組成物。

【0057】

比較例7

在實施例1中，代替過氧化物分解劑A，以表1所示之摻合比率使用不具有過氧化物分解能力的安定劑D(胺系抗氧化劑、NONFLEX DCD、精工化學製)，除此之外，以與實施例1同樣之方式，得到比較例7之最終聚酯彈性體組成物。

【0058】

實施例1~17及比較例1~7中得到的聚酯彈性體組成物之組成及評價結果表示於表1。

【0059】

[表1]

項目	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	
聚合原料(質量份)	對苯二甲酸二甲酯	56	56	56	34	34					56	16			56	16			56	56	56	56	56	56	56
	2,6-萘二甲酸二甲酯						57	57	41	41			57	41			57	41							
	1,4-丁二醇	36	36	36	17	17	28	28	17	17	36	7	28	17	36	7	28	17	36	36	36	36	36	36	36
	源自生質資源之PTMG(分子量1000g/mol)	8	8	8			15	15	42	42	8		15	42	8		15	42	8	8	8	8	8	8	8
	源自生質資源之PTMG(分子量2000g/mol)					49	49						77				77								
添加劑(質量份)	過氧化物分解劑(亞磷酸酯)	0.05	0.5	0.15	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5									0.005	1.5					
	過氧化物分解劑B(亞磷酸酯)										0.15	0.15	0.15	0.15											
	過氧化物分解劑C(受阻胺系HALS)														0.15	0.15	0.15	0.15							
	安定劑A(受阻酚系抗氧化劑)																					1			
	安定劑B(半受阻酚系抗氧化劑)																						1		
	安定劑C(硫系抗氧化劑)																							1	
	安定劑D(胺系抗氧化劑)																								1
評價結果	PTMG中之氟原子含量(ppm)	140	140	140	51	51	140	140	140	140	140	51	140	140	140	51	140	140	140	140	140	140	140	140	140
	耐熱性(鑄造時能否取樣)	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	可	可	可	可	無法	無法	優	無法	無法	無法	無法
	還原黏度(dl/g)	1.3	1.4	1.3	2.7	2.7	1.2	1.2	1.8	1.8	1.3	2.7	1.2	1.8	1.3	2.7	1.2	1.8	1.3	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3
	Co-b	0.6	3.3	1.5	1.1	5.1	0.7	2.5	0.9	2.7	6.0	6.1	6.2	6.1	3.0	3.3	3.1	3.6	0.6	2.3	7.3	7.5	8.0	3.5	5.5

【0060】

由表1可明白，符合本發明之要件之實施例1~17，即使皆是使用由含有氟原子且源自生質資源之PTMG誘導並聚合而得之聚酯彈性體，由於藉由過氧化物分解劑之摻合，由氟原子所致之鑄造時過氧化物之生成受到抑制，因此耐熱性高，聚酯彈性體在聚合後之鑄造過程中不會發泡、或是發泡較少而能夠取樣。此外，即使是使用源自生質資源之PTMG作為聚酯彈性體之原料，還原黏度、色調仍優良。

【0061】

相對於此，完全沒有摻合過氧化物分解劑之比較例1、及過氧化物分解劑之摻合比率過少之比較例2，耐熱性皆差，在鑄造時會發泡而無法取樣。氧化物分解劑之摻合比率過多之比較例3，雖然耐熱性充足，但Co-b值高，色調差。使用不具有過氧化物分解能力的安定劑代替過氧化物分解劑之比較例4~7，皆是耐熱性差，在鑄造時會發泡而無法取樣。此外，除此之外，比較例4、5係Co-b值高，色調差。

[產業上利用性]

【0062】

本發明之聚酯彈性體組成物中，即使是使用由含有氟原子且源自生質資源之PTMG誘導並聚合而得之聚酯彈性體，由於藉由過氧化物分解劑之摻合，由氟原子所致之鑄造時過氧化物之生成受到抑制，因此耐熱性高，聚酯彈性體在聚合後之鑄造過程中不會發泡，能夠量產丸粒產品。此外，本發明之聚酯彈性體組成物中，即使是使用源自生質資源之PTMG作為聚酯彈性體之原料，還原黏度、色調仍優良。所以，本發明之聚酯彈性體組成物由於可以良好地使用源自生質資源之PTMG作為原料，因此對於化石燃料資源枯竭等世界性的環境問題之解決有很大貢獻，在本業界極為有用。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚酯彈性體組成物，其含有硬鏈段與軟鏈段鍵結而成之聚酯彈性體，該硬鏈段係由以芳香族二羧酸與脂肪族及/或脂環族二醇作為構成成分之聚酯構成，該軟鏈段係以脂肪族聚醚作為構成成分，其特徵在於該芳香族二羧酸與該脂肪族及/或脂環族二醇係源自化石燃料資源，該脂肪族聚醚係源自生質資源之聚四亞甲基醚二醇，且含有氟原子，以相對於該聚酯彈性體100質量份為0.01~1質量份之比率含有過氧化物分解劑。

【請求項2】

如請求項1之聚酯彈性體組成物，其中，脂肪族聚醚含有20~200ppm之比率之氟原子。

【請求項3】

如請求項1之聚酯彈性體組成物，其中，過氧化物分解劑係選自由亞磷酸酯、亞磷酸酯、及受阻胺系安定劑構成之群組中之至少1種。

【請求項4】

如請求項1之聚酯彈性體組成物，其中，聚酯彈性體組成物之還原黏度係1.2dl/g以上。

【請求項5】

如請求項1之聚酯彈性體組成物，其中，聚酯彈性體組成物之Co-b值係7以下。

【請求項6】

一種聚酯彈性體組成物之製造方法，其係如請求項1至5中任一項之聚酯彈性體組成物之製造方法，係在聚酯彈性體之聚合完成後之鑄造前添加過氧化物分解劑。