

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5865133号  
(P5865133)

(45) 発行日 平成28年2月17日 (2016. 2. 17)

(24) 登録日 平成28年1月8日 (2016. 1. 8)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 8 L 67/02 (2006. 01)</b>	C O 8 L 67/02
<b>C O 8 L 23/08 (2006. 01)</b>	C O 8 L 23/08
<b>C O 8 L 77/00 (2006. 01)</b>	C O 8 L 77/00
<b>C O 8 K 5/00 (2006. 01)</b>	C O 8 K 5/00

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2012-56734 (P2012-56734)  
 (22) 出願日 平成24年3月14日 (2012. 3. 14)  
 (65) 公開番号 特開2013-189550 (P2013-189550A)  
 (43) 公開日 平成25年9月26日 (2013. 9. 26)  
 審査請求日 平成26年10月16日 (2014. 10. 16)

(73) 特許権者 000219266  
 東レ・デュポン株式会社  
 東京都中央区日本橋本町一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100182785  
 弁理士 一條 力  
 (72) 発明者 植村 裕司  
 愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804  
 番地の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内  
 (72) 発明者 山田 洋輔  
 愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804  
 番地の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジカルボン酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成誘導体 (a 1) と少なくとも1種以上のテレフタル酸以外のジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体 (a 2) から構成され、(a 1) に対する (a 2) のモル比 ((a 1) / (a 2)) が 0.2 ~ 7.0 である結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント (a 3) と、脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント (a 4) とを構成成分とするポリエステルブロック共重合体 (A) 60 ~ 98 重量%とポリエステル樹脂 (B) 2 ~ 40 重量%とを混合してなる熱可塑性エラストマー組成物 100 重量部に対して、グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂 (C) 0.1 ~ 15 重量部、酸化防止剤 (D) 0.01 ~ 5 重量部、ポリアミド樹脂 (E) 0.5 ~ 10 重量部を配合してなる耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物であって、ポリエステル樹脂 (B) がポリブチレンテレフタレートである耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項2】

前記ポリエステルブロック共重合体の高融点結晶性重合体セグメント (a 3) と低融点重合体セグメント (a 4) の重量比が 85 / 15 ~ 35 / 65 である請求項1に記載の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項3】

ショアーD硬度が 40 D 以上、75 D 以下である請求項1または2に記載の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂（C）が、 $\alpha$ -オレフィン、 $\beta$ -不飽和酸および $\gamma$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなる3元共重合体である請求項1～3のいずれか1項に記載の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記酸化防止剤（D）が、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤からなる群より選ばれた1種または2種以上からなる請求項1～4のいずれか1項に記載の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明は、柔軟で優れた耐熱性を有し、成形加工性にも優れた耐熱熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

結晶性芳香族ポリエステル単位をハードセグメントとし、ポリ（アルキレンオキシド）グリコールのような脂肪族ポリエーテル単位および／またはポリラク톤のような脂肪族ポリエステル単位をソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体は、強度、耐衝撃性、弾性回復性、柔軟性などの機械的性質や、低温、高温特性に優れ、さらに熱可塑性で成形加工が容易であることから、自動車部品や産業用資材に幅広く使用されている。

20

## 【0003】

しかし、一般的に上記ポリエステルブロック共重合体の柔軟性は、ソフトセグメント比率が多いほど柔軟となる一方、その耐熱性はハードセグメント比率が高いほど良好となる性質がある。この性質により耐熱性の必要な用途では高硬度のポリエステルブロック共重合体を使用されることになり、より柔軟性と耐熱性の必要な用途には、未だに架橋ゴムが使用されているという状況にある。したがって、柔軟なポリエステルブロック共重合体は耐熱性要求の低い部位への適用に留まっているのが実状である。

## 【0004】

しかるに、近年では、自動車部品や産業用資材においても環境問題への配慮から、耐熱性と柔軟性を兼ね備えた熱可塑性エラストマーの提供が求められており、そのためポリエステルブロック共重合体においても、耐熱性の改良検討や、耐熱性と柔軟性を兼ね備えた熱可塑性エラストマーの開発が種々報告されている。

30

## 【0005】

例えば、ポリエーテルエステルブロック共重合体に、ポリアミド樹脂とヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤および／またはリン系酸化防止剤を添加したブロックポリエーテルエステル共重合体組成物（例えば、特許文献1参照）、およびポリエステル系エラストマーに、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および／またはポリアミド樹脂を添加したポリエステルエラストマー樹脂組成物（例えば、特許文献2参照）が提案されているが、このような構成では、基本的にポリエーテルエステルブロック共重合体である限り、ある程度の耐熱性改善はできても、柔軟性と耐熱性を高いレベルで満足させることが難しかった。

40

## 【0006】

また、熱可塑性ポリエステル樹脂に、共有結合性架橋アクリルゴムを多官能性化合物で動的架橋させた熱可塑性エラストマー組成物（例えば、特許文献3参照）、熱可塑性コポリエステルエラストマーとエポキシ基含有および／またはカルボキシ基含有（メタ）アクリレート共重合体ゴムとを熔融混練で動的架橋させた熱可塑性エラストマー組成物（例えば、特許文献4参照）、および特定のハード／ソフト比を持つ熱可塑性コポリエステルエラストマーとアクリル酸とアルキルエステル部分を含有するアクリルゴムまたはエチレン成分含有ゴムとを公知の架橋剤の存在下で動的架橋させた熱可塑性エラストマー組成物（

50

例えば、特許文献 5 参照) が提案されているが、かかる構成では、ホース・チューブやダクトに必要な強度・剛性、柔軟性と耐熱性とを両立させる組成物を得ることは困難であった。さらに、ポリエステルブロック共重合体と動的架橋された熱可塑性エラストマー組成物と耐熱材を特定の割合で配合してなる耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物(例えば、特許文献 6 参照) が提案されているが、かかる構成では延性変形領域が小さく成形品の表面外観が劣るものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開平 2 - 173059 号公報(第 1 ~ 2 頁)

10

【特許文献 2】特開平 11 - 323109 号公報(第 2 ~ 3 頁)

【特許文献 3】特開平 1 - 306447 号公報(第 1 ~ 2 頁)

【特許文献 4】特開平 5 - 25376 号公報(第 2 頁)

【特許文献 5】特開 2000 - 351889 号公報(第 2 頁)

【特許文献 6】特開 2009 - 29990 号公報(第 1 ~ 2 頁)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するために検討した結果達成されたものであり、耐熱性が必要な用途において必要な強度と剛性と柔軟性を持ち、かつ耐熱性に優れ、成形加工性にも優れた耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成するため本発明によれば、ジカルボン酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成誘導体(a1)と少なくとも 1 種以上のテレフタル酸以外のジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体(a2)から構成され、(a1)に対する(a2)のモル比((a1)/(a2))が 0.2 ~ 7.0 である結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント(a3)と、脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント(a4)とを構成成分とするポリエステルブロック共重合体(A)60 ~ 98 重量%とポリエステル樹脂(B)2 ~ 40 重量%とを混合してなる熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対して、グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂(C)0.1 ~ 15 重量部、酸化防止剤(D)0.01 ~ 5 重量部、ポリアミド樹脂(E)0.5 ~ 10 重量部を配合してなる耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物であって、ポリエステル樹脂(B)がポリブチレンテレフタレートである耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物が提供される。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、耐熱性、特に長期耐熱老化性に優れ、しかも強度や柔軟性等の機械物性にも優れた耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物を得ることができる。

40

【0011】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物は、成形体としての十分な強度・剛性及び柔軟性を兼ね備えた上に、高い耐熱性を持つことから、自動車部品、電機機器、工業用品等の特に柔軟且つ耐熱性の必要な製品に好適であり、特に、柔軟性と従来以上の耐熱寿命を兼ね備えている用途において広く応用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

50

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(A)の高融点結晶性重合体セグメント(a3)は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体から形成されるポリエステルであり、芳香族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、および3-スルホイソフタル酸ナトリウムなどが挙げられる。主として芳香族ジカルボン酸を用いるが、必要によっては、芳香族ジカルボン酸の一部を、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシルジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸や、アジピン酸、コハク酸、シュウ酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、およびダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸に置換してもよい。ジカルボン酸のエステル形成性誘導体、たとえば低級アルキルエステル、アリールエステル、炭酸エステル、および酸ハロゲン化物などももちろん同等に用い得る。

10

#### 【0014】

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(A)は、構成するジカルボン酸成分としてテレフタル酸またはそのエステル形成誘導体(a1)の他に、少なくとも1種以上のテレフタル酸以外のジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体(a2)を含み、(a1)に対する(a2)のモル比((a1)/(a2))が0.2~7.0であり、0.3~6.0であることが好ましい。(a1)に対する(a2)のモル比が0.2未満であると、成形加工性が悪化し、また7.0を超えると耐熱性が低下する。

20

#### 【0015】

また、ポリエステルブロック共重合体(A)の高融点結晶性重合体セグメント(a3)を形成するジオールまたはそのエステル形成性誘導体としては、分子量400以下のジオール、例えば1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,1-シクロヘキサンジメタノール、1,4-ジシクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環族ジオール、およびキシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニルプロパン、2,2'-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、および4,4'-ジヒドロキシ-p-クオーターフェニルなどの芳香族ジオールが好ましく、かかるジオールは、エステル形成性誘導体、例えばアセチル体、アルカリ金属塩などの形で用い得る。

30

#### 【0016】

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(A)の低融点重合体セグメント(a4)は、脂肪族ポリエーテルおよび/または脂肪族ポリエステルである。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(トリメチレンオキシド)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、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重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコールなどが挙げられる。また、脂肪族ポリエステルとしては、ポリ(-カプロラクトン)、ポリε-カプロラクトン、ポリカプリラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエ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なかで得られるポリエステルブロック共重合体の弾性特性からは、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、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコール、ポリ(-カプロラクトン)、ポリε-カプロラクトン、ポリブチレンアジペート、及びポリエチレンアジペートなどの使用が好ましく、こ

40

50

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、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、及びエチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコールの使用が好ましい。また、これらの低融点重合体セグメントの数平均分子量としては共重合された状態において300~6000程度であることが好ましい。

#### 【0017】

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(A)の高融点結晶性重合体セグメント(a3)と低融点重合体セグメント(a4)の共重合量は、高融点結晶性重合体セグメント(a3)と低融点重合体セグメント(a4)の重量比が85/15~35/65が好ましく、より好ましくは、85/15~40/60である。

10

#### 【0018】

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(A)は、公知の方法で製造することができる。その具体例としては、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低融点重合体セグメント成分を触媒の存在下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、およびジカルボン酸と過剰量のグリコールおよび低融点重合体セグメント成分を触媒の存在下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などのいずれの方法をとってもよい。このようなポリエステル系エラストマーの市販品としては、三菱化学株式会社製「プリマロイ」、東洋紡績株式会社製「ペルブレン」、東レ・デュポン株式会社製「ハイトレル」等がある。

#### 【0019】

本発明に用いられるポリエステル樹脂(B)は、ポリブチレンテレフタレート(PBT)である。

20

#### 【0020】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物は、ポリエステルブロック共重合体(A)60~98重量%とポリエステル樹脂(B)2~40重量%とを混合してなる。ポリエステルブロック共重合体(A)は、好ましくは65~98重量%、さらに好ましくは、70~98重量%であり、ポリエステル樹脂(B)は、好ましくは2~35重量%、さらに好ましくは2~30重量%である。ポリエステル樹脂(B)の配合量が2%よりも少なく、また40重量%を超えると耐熱性が著しく低下する。

#### 【0021】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物は、ポリエステルブロック共重合体(A)60~98重量%とポリエステル樹脂(B)2~40重量%とを混合してなる熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対して、グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂(C)0.1~15重量部、酸化防止剤(D)0.01~5重量部を配合してなる。

30

#### 【0022】

本発明に用いられるグリシジル基変性ポリオレフィン樹脂(C)は、-オレフィン、-不飽和酸および、-不飽和酸のグリシジルエステルからなる3元共重合体が好ましい。-オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1などが挙げられるが、なかでもエチレンが好ましく使用される。また、-不飽和酸としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアクリル酸およびメタクリル酸のエステル類などがあげられるが、なかでもブチルアクリル酸エステル、メチルメタクリル酸エステルが好ましく使用される。さらに、-不飽和酸のグリシジルエステルとしては、アクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、およびエタクリル酸グリシジルエステルなどが挙げられるが、なかでもメタクリル酸グリシジルエステルが好ましく使用される。

40

#### 【0023】

グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂(C)の配合量は、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)100重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは0.1~12重量部である。0.1重量部未満では目的とする効果の改良度合いが小さく、配合量が15重量部を超えると、成形時の溶融滞留によりゲル化が起こり、成形性が悪化する。

50

## 【 0 0 2 4 】

本発明に用いられる酸化防止剤（D）としては、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤からなる群より選ばれた1種、または2種以上が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

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（, -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が、これらの中でもジフェニルアミン系化合物の使用が好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ヒドロキシメチル-2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,5-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、4,4'-ビス（2,6-ジ-t-ブチルフェノール）、2,2'-メチレン-ビス-4-メチル-6-t-ブチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス（4-エチル-6-t-ブチルフェノール）、4,4'-メチレン-ビス（6-t-ブチル-o-クレゾール）、4,4'-メチレン-ビス（2,6-ジ-t-ブチルフェノール）、2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール）、4,4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-t-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス（6-t-ブチル-3-メチルフェノール）、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルベンジル）スルフィド、4,4'-チオビス（6-t-ブチル-o-クレゾール）、2,2'-チオビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2,6-ビス（2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルベンジル）-4-メチルフェノール、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸のジエチルエステル、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ（-メチルシクロヘキシル）-5,5'-ジメチル-ジフェニルメタン、-オクタデシル-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、6-（ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ）-2,4-ビス-オクチル-チオ-1,3,5-トリアジン、ヘキサメチレングリコール-ビス〔-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール）プロピオネート〕、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）、2,2'-チオ〔ジエチル-ビス-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〕、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンホスホン酸のジオクタデシルエステル、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、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ジ-t-ブチルフェニル）ブタン、トリス（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）イソシアヌレート、トリス〔-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル-オキシエチル〕イソシアヌレートなどが挙げられる。これらの中でも特にテトラキス〔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以上のものの使用が好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

イオウ系酸化防止剤とは、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、およびチオジプロピオンエステル系などのイオウを含む化合物である。これらの中でも、特にチオジプロピオンエステル系化合物の使用が好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

リン系酸化防止剤とは、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、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、およびジアルキル

10

20

30

40

50

ビスフェノール A ジホスファイトなどのリンを含む化合物である。これらの中でも、分子中にリン原子とともにイオウ原子も有する化合物、あるいは分子中に 2 つ以上のリン原子を有する化合物の使用が好ましい。

【 0 0 2 9 】

これらの酸化防止剤の合計配合量は、ポリエステルブロック共重合体 ( A ) とポリエステル樹脂 ( B ) とを混合してなる熱可塑性エラストマー 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 ~ 5 重量部、好ましくは 0 . 0 5 ~ 3 重量部、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 1 . 5 重量部である。酸化防止剤の合計配合量が 0 . 0 1 重量部未満では、目的とする改良効果の得られる度合いが小さく、また 5 重量部を超えると、ブルーミングを生じたり、ポリエステルブロック共重合体の機械的強度が低下する。

10

【 0 0 3 0 】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマー組成物には、さらにポリアミド樹脂 ( E ) を添加することにより耐熱性を向上させる。

【 0 0 3 1 】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマー組成物に用いられるポリアミド樹脂 ( E ) とは、分子鎖中にアミド結合を有する高分子化合物であり、ラクタムからの重合体や、アジピン酸、セバシン酸、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、メタキシレンジアミンなどとの反応により得られる塩の重合体、または、 $\alpha$ -アミノカルボン酸からの重合体などが挙げられる。これらのポリアミド樹脂は共重合体でも良いし、異なる重合体を 2 種類以上組み合わせて使用してもよい。これらのポリアミド樹脂の中でも、ナイロン 6 および / 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、さらに高い効果が得られる。

20

【 0 0 3 2 】

ポリアミド樹脂 ( E ) の配合量は、ポリエステルブロック共重合体 ( A ) とポリエステル樹脂 ( B ) とを混合してなる熱可塑性エラストマー 1 0 0 重量部に対して、0 . 5 ~ 1 0 重量部であり、好ましくは 1 ~ 8 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 5 重量部である。ポリアミド樹脂 ( E ) の配合量が 0 . 5 重量部未満では、目的とする改良効果の得られる度合いが小さく、また 1 0 重量部を超えると、ポリエーテルエステルブロック共重合体の本来有している柔軟性やゴムの性質が損なわれる。

【 0 0 3 3 】

さらに、本発明の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物には、上記添加剤 ( C ) ~ ( E ) 以外に、本発明の目的を損なわない範囲で種々の添加剤を添加することができる。例えば公知の結晶核剤や滑剤などの成形助剤、紫外線吸収剤やヒンダードアミン系化合物である耐光剤、耐加水分解改良剤、顔料や染料などの着色剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、補強剤、充填剤、可塑剤、離型剤などを任意に含有することができる。

30

【 0 0 3 4 】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエステルブロック共重合体 ( A ) と、ポリエステル樹脂 ( B ) に所定の酸化防止剤 ( D ) を配合した原料、あるいはポリエステルブロック共重合体 ( A ) と、ポリエステル樹脂 ( B ) に所定の酸化防止剤 ( D ) とポリアミド樹脂 ( E ) を配合した原料を、スクリュウ型押出機に供給し熔融混練する方法、またスクリュウ型押出機に、まずポリエステルブロック共重合体 ( A ) と、ポリエステル樹脂 ( B ) を供給して熔融し、さらに他の供給口より酸化防止剤 ( D ) や他の配合物を供給して混練し、さらに他の供給口よりポリアミド樹脂 ( E ) を供給混練する方法などを適宜採用することができる。

40

【 0 0 3 5 】

本発明の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物は、好ましくは、ショア D 硬度 ( J I S K 7 2 1 5 ( 1 9 8 6 年版 ) ) が 4 0 D 以上、7 5 D 以下であり、射出成形、ブロー成形、押出成形、圧縮成形などにより成形体とされる。

【 実施例 】

【 0 0 3 6 】

50

以下に、実施例及び比較例により本発明をより詳しく説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、この発明の要旨の範囲内で、適宜変更して実施することができる。

【0037】

なお、以下の実施例、比較例でいう部および％は、特に断らない限りは重量単位を示す。

【0038】

また、以下の実施例、比較例における耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物の硬度、引張破断強さ、引張破断伸び、耐熱老化性、および表面外観の評価は、次の方法により行った。

10

【0039】

[ 硬度 ]

90 で3時間以上熱風乾燥したペレットを、射出成形機（日精樹脂工業製 NEX-1000）を用いて、所定のシリンダー温度と金型温度の成形条件で、120×75×2mm厚角板を成形し、JIS K 7215（1986年版）に従って測定した。

【0040】

[ 引張破断強さ、引張破断伸び ]

90 で3時間以上熱風乾燥したペレットを、射出成形機（日精樹脂工業製 NEX-1000）を用いて、所定のシリンダー温度と金型温度の成形条件で、JIS K 7113（1995年版）2号ダンベル試験片を成形し、JIS K 7113（1995年版）に従って測定した。

20

【0041】

[ 耐熱性 ]

90 で3時間以上熱風乾燥したペレットを、射出成形機（日精樹脂工業製 NEX-1000）を用いて、所定のシリンダー温度と金型温度の成形条件で成形した、JIS K 7113（1995年版）2号形試験片を、170 の熱風オーブンにて500時間放置した後取り出し、JIS K 7113（1995年版）に従って測定し、引張破断伸びの値から次の3段階で評価した。

：引張破断伸びが100％以上である。

：引張破断伸びが50％以上100％未満である。

30

×：引張破断伸びが50％未満である。

【0042】

[ 表面外観 ]

90 で3時間以上熱風乾燥したペレットを、射出成形機（日精樹脂工業製 NEX-1000）を用いて、所定のシリンダー温度と金型温度の成形条件で成形した、JIS K 7113（1995年版）2号形試験片の表面外観を目視で観察し、表面が均一な成形品を、表面にムラや荒れが観察される成形品を×とした。

【0043】

[ ポリエステルブロック共重合体（A-1）の製造 ]

テレフタル酸443部、イソフタル酸190部、1,4-ブタンジオール600部および数平均分子量約1000のポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール177部を、チタンテトラブトキシド0.4部とモノ-n-ブチル-モノヒドロキシスズオキサイド0.1部と共にヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190～225 で3時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。反応混合物にチタンテトラブトキシド2.0部を追添加し、“イルガノックス”1098（チバガイギー社製ヒンダ-ドフェノ-ル系酸化防止剤）0.5部を添加した後、245 に昇温し、次いで50分かけて系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、その条件下で2時間45分重合を行わせた。得られたポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングを行ってペレットとした。

40

【0044】

50



## 〔ポリエステルブロック共重合体（A - 2）の製造〕

テレフタル酸 330 部、イソフタル酸 96 部、1,4 - ブタンジオール 403 部および数平均分子量約 1400 のポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール 467 部を、チタンテトラブトキシド 0.3 部とモノ - n - ブチル - モノヒドロキシスズオキサイド 0.1 部と共にヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190 ~ 225 で 3 時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。反応混合物にチタンテトラブトキシド 2.0 部を追添加し、“イルガノックス” 1098（チバガイギー社製ヒンダ - ドフェノ - ル系酸化防止剤）0.5 部を添加した後、245 に昇温し、次いで 50 分かけて系内の圧力を 0.2 mmHg の減圧とし、その条件下で 2 時間 45 分重合を行わせた。得られたポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングを行ってペレットとした。

10

## 【0045】

## 〔ポリエステルブロック共重合体（A - 3）の製造〕

テレフタル酸 504 部、1,4 - ブタンジオール 438 部および数平均分子量約 1400 のポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール 354 部を、チタンテトラブトキシド 0.3 部とモノ - n - ブチル - モノヒドロキシスズオキサイド 0.2 部と共にヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190 ~ 225 で 3 時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。反応混合物にチタンテトラブトキシド 2.0 部を追添加し、“イルガノックス” 1098（チバガイギー社製ヒンダ - ドフェノ - ル系酸化防止剤）0.5 部を添加した後、245 に昇温し、次いで 50 分かけて系内の圧力を 0.2 mmHg の減圧とし、その条件下で 2 時間 45 分重合を行わせた。得られたポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングを行ってペレットとした。

20

## 【0046】

このようにして得られたポリマ A - 1、A - 2、A - 3 の組成と物性を表 1 に示す。

## 【0047】

【表 1】

略記号	高融点結晶性重合体セグメント(a3)				低融点重合体セグメント(a4)		ポリエステルブロック重合体の物性	
	使用グリコール	ジカルボン酸 (a1)	ジカルボン酸 (a2)	a1とa2のモル比 (a1)/(a2)	脂肪族ポリエーテル単位の種類	低融点重合体セグメントの共重量 (重量%)	融点 (°C)	JIS硬度D
A-1	1,4-ブタンジオール	テレフタル酸	イソフタル酸	2.33	ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール (分子量1000)	20	163	55
A-2	1,4-ブタンジオール	テレフタル酸	イソフタル酸	3.44	ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール (分子量1400)	51	163	40
A-3	1,4-ブタンジオール	テレフタル酸	-	∞	ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール (分子量1400)	39	207	55

表 1

## 〔ポリエステル樹脂〕

ポリエステル樹脂（Ｂ－１）として、東レ株式会社製トレコン１４００Ｓ（ポリブチレンテレフタレート樹脂）を使用した

ポリエステル樹脂（Ｂ－２）として、東レ株式会社製トレコン１１００Ｓ（ポリブチレンテレフタレート樹脂）を使用した。

## 【００４９】

## 〔グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂〕

グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－１）として、住友化学社製ボンドファースト７Ｍを使用した。

## 【００５０】

## 〔酸化防止剤〕

下記実施例において使用した酸化防止剤（Ｄ－１）、（Ｄ－２）および（Ｄ－３）の略号と構造式を表２に示す。

## 【００５１】

【表 2】

略記号	酸化防止剤の種類
D-1	芳香族アミン系 <div data-bbox="373 477 555 813"> </div>
D-2	ヒンダードフェノール系 <div data-bbox="472 477 647 813"> </div>
D-3	イオウ系 <div data-bbox="563 477 582 813"> <math>(\text{H}_{25}\text{C}_{12}\text{COOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}</math> </div>

【 0 0 5 2 】

[ ポリアミド樹脂 ]

ポリアミド樹脂（E - 1）として、東レ株式会社製 アミランCM4000を使用した 40

【 0 0 5 3 】

[ 実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 ]

参考例で得られたポリエーテルエステルブロック共重合体（A - 1）、（A - 2）、（A - 3）と、ポリエステル樹脂（B - 1）、（B - 2）に、グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂（C - 1）、酸化防止剤（D - 1）、（D - 2）、（D - 3）、ポリアミド樹脂（E - 1）を、いずれも表 3 に示すような配合比率でドライブレンドし、45 mm のスクリュウを有する 2 軸押出機を用いて、220 ~ 250 の温度設定で溶融混練したのちペレット化した。このペレットを 80 で 5 時間乾燥後、シリンダー温度 230 ~ 250、金型温度 50 の条件下で射出成形し、硬度、引張破断強さ、引張破断伸び、熱

老化性試験用の試験片を得た。得られた成形品で各種試験を実施した。熱老化性は170のオープン内で500時間処理した後に引張試験を実施した。成形品の表面外観は射出成形品を目視判定した。試験結果は表3に示す。

【0054】

【表3】

表3

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
A-1	[重量%]	95	95	95	85	75	40	0	0	100	85
A-2		0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
A-3		0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
B-1		5	5	0	15	25	60	0	0	0	15
B-2	[(A)+(B)100重量部に対する重量部]	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0
C-1		3	12	3	6	6	3	3	3	3	0
D-1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
D-2		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0
D-3	[MPa]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0
E-1		2	2	3.5	3.5	3.5	2	2	3.5	3.5	0
硬度	Shore D	60	53	60	62	64	75	55	41	54	63
引張破断強さ	[MPa]	29	27	30	28	28	29	27	23	33	28
引張破断伸び	[%]	442	421	502	427	352	180	375	600	370	402
熱老化性(170°C×500hr)											
引張破断強さ	[MPa]	25	20	24	24	25	32	16	0	0	20
引張破断伸び	[%]	130	140	133	121	90	22	12	0	0	40
		◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×
成形品表面外観	目視判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 5 】

表 3 の結果から明らかなように、実施例 1 ～ 5 に示したポリエステルブロック共重合体とポリエステル樹脂を混合してなる熱可塑性エラストマーに、グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂、酸化防止剤（芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤の一種以上）と、さらにポリアミド樹脂を配合した本発明の耐熱熱可塑性エラストマー樹脂組成物は、硬度、引張破断強さ、引張破断伸び、熱老化性に優れると共に成形品表面外観にも優れている。一方、本発明の条件を満たさない比較例 1 ～ 5 の樹脂組成物は、本発明の樹脂組成物に比較して、硬度、引張破断強さ、引張破断伸び、熱老化性、成形品表面外観のいずれかが劣っている。

## 【 0 0 5 6 】

10

ポリエステル樹脂の配合量が本発明の条件よりも多い比較例 1 では引張破断伸びが小さく、また熱老化性における引張破断伸びが 5 0 % 未満であり、劣っている。ジカルボン酸成分としてテレフタル酸のみから構成されたポリエステルブロック共重合体を用いた比較例 2 では熱老化性における引張破断伸びが 5 0 % 未満であり、劣っている。ポリエステル樹脂が未配合である比較例 3、4 では熱老化性の処理条件である 1 7 0 、 5 0 0 時間を耐えることができず、熱老化性が著しく劣っている。グリシジル基変性ポリオレフィン樹脂、酸化防止剤、ポリアミド樹脂が未配合である比較例 5 では熱老化性における引張破断伸びが 5 0 % 未満であり、劣っている。

---

フロントページの続き

(72)発明者 常峯 邦夫

愛知県名古屋市港区本星崎町字北 3 8 0 4 番地の 1 9 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 9 4 1 9 1 ( J P , A )

特開昭 6 3 - 2 3 5 3 2 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 0 8 6 5 5 3 ( J P , A )

特開 2 0 0 9 - 0 2 9 9 9 0 ( J P , A )

特開 2 0 1 0 - 2 3 5 8 0 4 ( J P , A )

特開平 0 5 - 2 4 7 3 2 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 6 - 3 4 2 2 8 1 ( J P , A )

特開平 0 3 - 0 1 9 0 5 6 ( J P , A )

特開昭 5 5 - 0 9 2 7 5 9 ( J P , A )

特表 2 0 0 8 - 5 0 9 2 5 1 ( J P , A )

特表平 0 6 - 5 0 4 3 0 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 6 7 / 0 2 - 6 7 / 0 4

C 0 8 L 2 3 / 0 0 - 2 3 / 3 6

C 0 8 L 3 3 / 1 4

C 0 8 L 7 7 / 0 0 - 7 7 / 1 2

C 0 8 K 5 / 0 4 - 5 / 5 3 9 9

C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 3 / 9 1

C 0 8 J 3 / 2 0 - 3 / 2 2