

(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
2023年3月16日(16.03.2023)



(10) 国際公開番号
WO 2023/037959 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C08G 59/04 (2006.01) *C08L 79/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/032973
- (22) 国際出願日: 2022年9月1日(01.09.2022)
- (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 2021-145243 2021年9月7日(07.09.2021) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 原田 伸治(**HARADA, Shinji**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 赤石 卓也(**AKAISHI, Takuya**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 深見特許事務所(**FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト 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, 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, 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, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** CONDUIT TUBE AND THERMOPLASTIC POLYESTER ELASTOMER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 導管および熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物

(57) **Abstract:** This conduit tube comprises a thermoplastic polyester elastomer resin composition comprising a thermoplastic polyester elastomer A and a polycarbodiimide compound B, in which the thermoplastic polyester elastomer A comprises 20 to 65% by mass inclusive of a hard segment and 35 to 80% by mass inclusive of a soft segment which are bound to each other, the hard segment comprises a polyester containing, as the constituents thereof, an aromatic dicarboxylic acid and an aliphatic or alicyclic diol, the soft segment comprises an aliphatic polycarbonate, and the thermoplastic polyester elastomer resin composition contains the polycarbodiimide compound B in an amount of 0.1 to 5 parts by mass inclusive relative to 100 parts by mass of the thermoplastic polyester elastomer A.

(57) 要約: 導管は、熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリカルボジイミド化合物Bとを含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含み、前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなり、前記ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族または脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなり、前記ソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートを含み、前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、前記ポリカルボジイミド化合物Bを0.1質量部以上5質量部以下含む。

WO 2023/037959 A1

明 細 書

発明の名称：

導管および熱可塑性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、導管および熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 特開平10-017657号公報（特許文献1）、特開2003-192778号公報（特許文献2）等において、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリブチレンナフタレート（PBN）をはじめとする結晶性ポリエステルをハードセグメントとし、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）などのポリオキシアルキレングリコール類および／またはポリカプロラクトン（PCL）、ポリブチレンアジペート（PBA）などのポリエステルをソフトセグメントとし、これらを結合してなる熱可塑性ポリエステルエラストマーが開示されている。上記熱可塑性ポリエステルエラストマーは、実用化されている。

[0003] しかしながら、ソフトセグメントにポリオキシアルキレングリコール類を用いたポリエステル-ポリエーテル型エラストマーは、耐水性および低温特性に優れるものの耐熱老化性に劣ることが知られている。また、ソフトセグメントにポリエステルを用いたポリエステル-ポリエステル型エラストマーは、耐熱老化性に優れるものの耐水性および低温特性に劣ることが知られている。

[0004] これらの欠点を解決することを目的とし、特公平07-039480号公報（特許文献3）、特開平05-295049号公報（特許文献4）、特開平06-306202号公報（特許文献5）、特開平10-182782号公報（特許文献6）、特開2001-206939号公報（特許文献7）および特開2001-240663号公報（特許文献8）等においては、ソフ

トセグメントにポリカーボネートを用いたポリエステルーポリカーボネート型エラストマーが提案されている。上記ポリエステルーポリカーボネート型エラストマーは、その優れた特徴を生かすことにより、自動車のエンジン周辺部材などの高い耐熱性および耐熱老化性が求められる用途に使用されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平10-017657号公報
特許文献2：特開2003-192778号公報
特許文献3：特公平07-039480号公報
特許文献4：特開平05-295049号公報
特許文献5：特開平06-306202号公報
特許文献6：特開平10-182782号公報
特許文献7：特開2001-206939号公報
特許文献8：特開2001-240663号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 近年、ターボエンジンの搭載、自動車における各種部品の配置変更等により、自動車のエンジン周辺部材（とりわけ導管）に対し、更なる耐熱性、耐熱老化性および耐水性（以下、「耐水老化性」とも記す）の向上、ならびに複雑な形状に対応可能な成形性および柔軟性が要請されており、上記要請を満足する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含む導管の開発が切望されている。
- [0007] 以上の点に鑑み、本発明は、優れた耐熱性、耐熱老化性および耐水性を備え、かつ成形性および柔軟性にも優れる熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含む導管および熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題をすべて解決することができる熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含む導管を提供すべく、鋭意検討した。その結果、所定の熱可塑性ポリエステルエラストマーに、ポリカルボジイミド化合物を所定量配合した熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物において、上述した各種の特性が向上することを知見し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち本発明は、以下の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含む導管および熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を提供する。

〔1〕 熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリカルボジイミド化合物Bとを含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含む導管であって、

前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなり、

前記ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族または脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなり、

前記ソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートを含み、

前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマーA100質量部に対し、前記ポリカルボジイミド化合物Bを0.1質量部以上5質量部以下含む、導管。

〔2〕 前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、ウレタン基により結合されている部分を含む、〔1〕に記載の導管。

〔3〕 前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、合計100質量%を前記ハードセグメントと前記ソフトセグメントとで占める、〔1〕または〔2〕に記載の導管。

〔4〕 前記ソフトセグメントの数平均分子量は、5000以上80000以下である、〔1〕から〔3〕のいずれか1項に記載の導管。

〔5〕 ASTM D 2240に規定された熱可塑性プラスチックの硬度試験方法に準じて測定された前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の硬度は、D20以上D59以下である、〔1〕から〔4〕のいずれか1項に記載の導管。

〔6〕 前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、融点が150℃以上225℃以下であり、

示差走査熱量計を用いて昇温速度20℃/分で室温から300℃に昇温し、300℃で3分間保持した後に、降温速度100℃/分で室温まで降温するサイクルを3回繰り返す操作において1回目に降温した時点で測定される前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点(T_{m1})と、前記操作において3回目に降温した時点で測定される前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点(T_{m3})との融点差(T_{m1} - T_{m3})は、0℃以上50℃以下である、〔1〕から〔5〕のいずれか1項に記載の導管。

〔7〕 前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物から得た成形品に対してJIS K6251:2010に準じて行う引張試験における150℃、1000時間熱処理後の引張破断伸度保持率は、80%以上であり、かつ前記引張試験における170℃、1000時間熱処理後の引張破断伸度保持率は、50%以上である、〔1〕から〔6〕のいずれか1項に記載の導管。

〔8〕 前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物から得た成形品に対してJIS K6251:2010に準じて行う引張試験における100℃、1000時間沸水処理後の引張破断伸度保持率は、80%以上である、〔1〕から〔7〕のいずれか1項に記載の導管。

〔9〕 前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマーA100質量部に対し、グリシジル基を2個以上含有する反応性化合物Cを0質量部以上0.5質量部以下含む、〔1〕から〔8〕のいずれか1項に記載の導管。

〔10〕 熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリカルボジイミド化

合物Bとを含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物であって、

前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなり、

前記ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族または脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなり、

前記ソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートを含み、

前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマーA100質量部に対し、前記ポリカルボジイミド化合物Bを2質量部超過5質量部以下含む、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、優れた耐熱性、耐熱老化性および耐水性を備え、かつ成形性および柔軟性にも優れる熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含む導管および熱可塑性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。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る実施形態（以下、「本実施形態」とも記す）に係る導管、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物およびそれを含む成形品について、さらに詳細に説明する。ここで本明細書において「A～B」という形式の表記は、範囲の上限下限（すなわちA以上B以下）を意味し、Aにおいて単位の記載がなく、Bにおいてのみ単位が記載されている場合、Aの単位とBの単位とは同じである。本明細書において「導管」とは、物質、とりわけ液体または気体の少なくともいずれかを、一の場所から他の場所へ送る通路となる管をいう。導管の一例はダクトである。

[0012] [導管]

本実施形態に係る導管は、熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリ

カルボジイミド化合物Bとを含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含む導管である。上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなる。上記ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族または脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなる。上記ソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートを含む。上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上記熱可塑性ポリエステルエラストマーA100質量部に対し、上記ポリカルボジイミド化合物Bを0.1質量部以上5質量部以下含む。このような特徴を有する導管は、以下に説明する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物が備える性質に基づいて、優れた導管性能を示すことができる。ここで「導管性能」とは、耐熱性、耐熱老化性および耐水性、成形性および柔軟性等の導管の製造時および使用時に有利となる性質を意味する。上記導管は、たとえば自動車、家電部品などの耐熱老化性、耐水性、成形性および柔軟性等が要求される用途に有用であり、具体的にはエアダクト、レゾネーターおよびジョイントブーツ等として用いることができる。

[0013] [熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物]

本実施形態に係る導管は、上述のように熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含む。上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリカルボジイミド化合物Bとを含有する。上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなる。上記ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族または脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなる。上記ソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートを含む。上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上記熱可塑性ポリエステルエラストマーA100質量部に対し、上記ポリカルボジイミド化合物Bを0.1質量部以上5質量部以下含む。上記導管に含まれる熱可塑性ポリエステル

エラストマー樹脂組成物は、優れた耐熱性、耐熱老化性および耐水性等を備え、かつ成形性および柔軟性にも優れることができる。

[0014] さらに熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、とりわけ上記熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、上記ポリカルボジイミド化合物Bを2質量部超過5質量部以下含むことができる。すなわち本実施形態に係る熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリカルボジイミド化合物Bとを含有し、上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなり、上記ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族または脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなり、上記ソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートを含み、上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上記熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、上記ポリカルボジイミド化合物Bを2質量部超過5質量部以下含むことができる。

[0015] このような熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、繊維、フィルム、シートをはじめとする各種成形材料として用いることが好適である。具体的には弾性糸、ブーツ、ギヤ、チューブ、パッキンなどの成形材料として用いることができる。上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、たとえば自動車、家電部品などの耐熱老化性、耐水性、成形性および柔軟性等が要求される用途、例えば上述したエアダクト、レゾネーター、ジョイントブーツ、電線被覆材などに有用である。上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、とりわけ導管（ダクト）用であることができ、ブロー成形用であることもできる。

[0016] ここで本明細書において「熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物」は、熱可塑性ポリエステルエラストマーAおよびポリカルボジイミド化合物Bに加え、反応性化合物Cを含む場合がある。さらに熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、後述するように少量のポリカルボン酸、ポリ

オール等を含む場合があり、酸化防止剤、光安定剤、滑剤、充填剤、その他の添加剤等を含む場合もある。本明細書においては、上述したいずれの場合の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物も、同じ「熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物」という用語により説明するものとする。

[0017] 上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、以下の特性を有することにより、硬度において優れることが好ましい。すなわちASTM D 2240に規定された熱可塑性プラスチックの硬度試験方法に準じて測定された上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の硬度は、D20以上D59以下であることが好ましい。本実施形態においては、ASTM D 2240に規定された熱可塑性プラスチックの硬度試験方法に準じ、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の硬度を次のようにして求めることができる。

[0018] まず上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を、シリンダー温度を上記樹脂組成物の融点の+20℃とし、かつ金型温度を50℃とした射出成型機から射出することにより、長さ100mm×幅100mm×厚み2.0mmの射出成形品を得る。次に厚み方向に3枚重ねた上記射出成形品に対し、23℃環境下において所定の針先を落下させ、このときのショアDの瞬間値を読み取る。当該ショアDの瞬間値により上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の硬度を求めることができる。上記硬度は、いわゆる表面硬度を意味する。

[0019] この場合において、上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の硬度は、D20以上D59以下であることが好ましい。上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の硬度は、D35～D55であることがより好ましい。上記硬度がD20以上D59以下である場合、上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、自動車のジョイントブーツなど上述した各種の用途に適することができる。上記硬度がD59を超える場合、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の柔軟性が不足する恐れがある。上記硬度がD20未満となる場合、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂

組成物が過度に柔らかくなるため、成形品の強度を確保することができなくなる恐れがある。

[0020] さらに上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、以下の特性を有することにより、耐熱老化性において優れることが好ましい。すなわち上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物から得た成形品に対して J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 0 に準じて行う引張試験における 1 5 0 ° C、1 0 0 0 時間熱処理後の引張破断伸度保持率は、8 0 % 以上であり、かつ上記引張試験における 1 7 0 ° C、1 0 0 0 時間熱処理後の引張破断伸度保持率は、5 0 % 以上であることが好ましい。上記成形品の上記引張試験における 1 5 0 ° C、1 0 0 0 時間熱処理後の引張破断伸度保持率は、9 0 % 以上であることがより好ましく、上記成形品の上記引張試験における 1 7 0 ° C、1 0 0 0 時間熱処理後の引張破断伸度保持率は、6 0 % 以上であることがより好ましい。

[0021] 上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、以下の特性を有することにより、耐水性において優れることが好ましい。すなわち上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物から得た成形品に対して J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 0 に準じて行う引張試験における 1 0 0 ° C、1 0 0 0 時間沸水処理後の引張破断伸度保持率は、8 0 % 以上であることが好ましい。上記成形品の上記引張試験における 1 0 0 ° C、1 0 0 0 時間沸水処理後の引張破断伸度保持率は、9 0 % 以上であることがより好ましい。

[0022] ここで本明細書において、上記引張試験の対象となる「成形品」とは、次の成形品を意味する。すなわち、まず上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を、シリンダー温度を上記樹脂組成物の融点の + 2 0 ° C とし、かつ金型温度を 3 0 ° C とした射出成型機から射出することにより、長さ 1 0 0 m m × 幅 1 0 0 m m × 厚み 2 m m の平板に射出成形する。次いで当該平板に対し、その樹脂の流動方向に対し直角方向に J I S 3 号ダンベル形状に打ち抜くことにより試験片を作製し、当該試験片を上記引張試験の対象となる「成形品」とするものとする。さらに上述した 1 5 0 ° C、1 0 0 0 時間の熱

処理および170℃、1000時間の熱処理については、どちらもギヤ式熱風乾燥機を用いることにより行うことができる。上述した100℃、1000時間の沸水処理については、耐水試験容器を用いることにより行うことができる。

[0023] 上記成形品の上記引張試験における150℃、1000時間熱処理後の引張破断伸度保持率が80%未満である場合、上記成形品の耐熱性が低く、150℃での長期使用による劣化が懸念される傾向がある。上記成形品の上記引張試験における170℃、1000時間熱処理後の引張破断伸度保持率が50%未満である場合、上記成形品の耐熱性が低く、170℃を超える環境下での適用が難しくなる恐れがある。上記熱処理後の「引張破断伸度保持率」とは、上記熱処理後の初期引張破断伸度に対する保持率を意味する。

[0024] 上記成形品の上記引張試験における100℃、1000時間沸水処理後の引張破断伸度保持率が80%未満である場合、上記成形品の耐水性が低く、水分が存在する環境下での長期使用による加水分解が懸念される傾向がある。上記沸水処理後の「引張破断伸度保持率」とは、上記沸水処理後の初期引張破断伸度に対する保持率を意味する。

[0025] <熱可塑性ポリエステルエラストマーA>

本実施形態に係る導管および熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上述のように熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリカルボジイミド化合物Bとを含有する。上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなる。

[0026] 上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、ソフトセグメントの含有量が80質量%を超える場合、結晶性の低下が引き起こされるため、融点が低下し、かつ耐熱老化性が悪化する。上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、ソフトセグメントの含有量が35質量%未満である場合、柔軟性が劣り、かつ結晶性が過度に高くなるために耐熱老化性試験時に結晶化が進行し、引張破断伸度保持率の低下が生じる恐れがある。さらに上記熱可塑性ポリ

エステルエラストマーAは、ソフトセグメントの含有量が35質量%未満である場合、相対的にハードセグメント量が多くなることによって加水分解が促進される恐れがある。すなわち上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、ハードセグメントの含有量が20～65質量%であり、かつソフトセグメントの含有量が35～80質量%であることにより、優れた耐熱性、耐熱老化性、耐水性および低温特性等を備え、柔軟性にも優れることができる。上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、合計100質量%を上記ハードセグメントと上記ソフトセグメントとで占めることが好ましい。これにより上述した効果を十分に奏することができる。さらに上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、上記ハードセグメントの含有量が30～63質量%であることがより好ましく、40～60質量%であることがさらに好ましい。上記ソフトセグメントの含有量が37～70質量%であることがより好ましく、40～60質量%であることがさらに好ましい。これにより上述した効果をより一層奏することができる。

[0027] その他、熱可塑性ポリエステルエラストマーAにおいては、ハードセグメント比率が大きくなるほど耐熱老化性および耐酸性が良好になる。一方、ハードセグメント比率が大きくなるほど高い硬度を有することを意味するため、柔軟性および低温特性が損なわれる傾向にある。このため熱可塑性ポリエステルエラストマーAにおいては、ハードセグメントとソフトセグメントとの質量比は、上述した範囲であることが好ましい。

[0028] (ハードセグメント)

ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族または脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなる。上記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としては、従来公知の芳香族ジカルボン酸を広く用いることができ、特に限定されない。上記芳香族ジカルボン酸としては、たとえばテレフタル酸また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）であることが好ましい。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

テルを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い。その他のジカルボン酸としては、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を含むことができる。これらのジカルボン酸は、熱可塑性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ることができ、具体的には、全ジカルボン酸中、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましい。

[0029] 上記ハードセグメントのポリエステルを構成する脂肪族または脂環族ジオールとしては、従来公知の脂肪族または脂環族ジオールを広く用いることができ、特に限定されない。上記脂肪族または脂環族ジオールとしては、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好ましい。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を例示することができる。これらの中でも1,4-ブタンジオールまたは1,4-シクロヘキサジメタノールのいずれかであることが好ましい。

[0030] 上記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由来の構成単位（テレフタル酸と1,4-ブタンジオールとを由来とする構成単位）、あるいはブチレンナフタレート由来の構成単位（2,6-ナフタレンジカルボン酸と1,4-ブタンジオールとを由来とする構成単位）からなる成分が、物性、成形性およびコストパフォーマンスの観点から好ましい。

[0031] 上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、ハードセグメントを構成するポリエステルとして好適な芳香族ポリエステルを事前に製造し、その後、後述するソフトセグメント成分と共重合させることができる。この場合にお

いて上記芳香族ポリエステルは、通常のポリエステルの製造法に従って容易に得ることができる。上記ハードセグメントを構成するポリエステルは、数平均分子量が10000～40000であることが好ましい。

[0032] (ソフトセグメント)

ソフトセグメントは、上述のように脂肪族ポリカーボネートを含む。脂肪族ポリカーボネートとしては、主として炭素数2～12の脂肪族ジオールを由来とする構成単位を含むことが好ましい。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を例示することができる。特に、熱可塑性ポリエステルエラストマーAに対し柔軟性および低温特性を付与する観点から、脂肪族ポリカーボネートとしては炭素数5～12の脂肪族ジオールを由来とする構成単位を含むことが好ましい。これらの成分は、以下に説明する事例に基づき、1種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。

[0033] 上記脂肪族ポリカーボネートの原料となる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。例えば1,6-ヘキサジオールを由来とする構成単位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℃前後であるため、低温特性が良好となるので好ましい。さらに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、共重合前の脂肪族ポリカーボネートジオールに対し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り、低温特性が良好となるので好ましい。さらに例えば1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタンジオールと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、低温特性が特に良好となるので好ましい。

[0034] 上記脂肪族ポリカーボネートは、必ずしもポリカーボネート成分のみから構成されることに限定されるべきではなく、他のグリコール、ジカルボン酸、エステル化合物またはエーテル化合物などが少量共重合されていてもよい。このような共重合成分の例としては、例えばダイマージオール、水添ダイマージオールおよびこれらの変性体などのグリコール、ダイマー酸、水添ダイマー酸などのジカルボン酸、脂肪族、芳香族または脂環族のジカルボン酸とグリコールとからなるポリエステルまたはオリゴエステル、 ϵ -カプロラクトンなどからなるポリエステルまたはオリゴエステル、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールなどのポリアルキレングリコールまたはオリゴアルキレングリコール等を例示することができる。一方、ソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートからなることも好ましい。

[0035] 上記共重合成分は、実質的に脂肪族ポリカーボネートセグメントの効果を消失させない程度含むことができる。具体的には脂肪族ポリカーボネートは、ポリカーボネート成分100質量部に対して上記共重合成分を40質量部以下、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下含むことができる。上記脂肪族ポリカーボネートは、ポリカーボネート成分100質量部に対し、40質量部を超えて上記共重合成分を含む場合、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物において耐熱老化性および耐水性が低下する恐れがある。

[0036] ここでソフトセグメントの数平均分子量は、5000以上80000以下であることが好ましい。すなわち上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、ハードセグメントとソフトセグメントの相溶性の観点より、ハードセグメントを構成するポリエステルと数平均分子量5000~80000の脂肪族ポリカーボネートジオールとを熔融状態で反応させることにより製造することが好ましい。脂肪族ポリカーボネートジオールの数平均分子量が大きい程、ブロック性保持性およびブロック性を高くすることができる。上記脂肪

族ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、7000以上であることがより好ましく、10000以上であることがさらに好ましい。一方、上記脂肪族ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、70000以下であることがより好ましく、60000以下であることがさらに好ましい。上記脂肪族ポリカーボネートジオールの数平均分子量が大きすぎると相溶性が低下し、相分離を起こし、成形品の強度、伸度など機械的性質に悪影響を及ぼす恐れがある。

[0037] 上記脂肪族ポリカーボネートジオールの数平均分子量を最適化する方法は限定されない。最適な数平均分子量のものを入手するか、あるいは最適な数平均分子量となるように上記脂肪族ポリカーボネートジオールを調製してもよいし、あるいはジフェニルカーボネート、ジイソシアネートなどの鎖延長剤を用いて低分子量のポリカーボネートジオールを予め高分子量化することにより所望の数平均分子量を調整してもよい。

[0038] 例えば、上記脂肪族ポリカーボネートジオールを製造する方法としては、上述した脂肪族ジオールと次のカーボネート、すなわちジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどを反応させることにより得ることができる。

[0039] 上記脂肪族ポリカーボネートジオールを製造する他の方法としては、低分子量の脂肪族ポリカーボネートジオールとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどを反応させることによっても得ることができる。

[0040] ここで上述のように熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、上記のように20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなる。本明細書においてハードセグメントとソフトセグメントとが「結合してなる」とは、ハードセグメントとソフトセグメントとがイソシアネート化合物などの鎖延長剤で結合され

るのではなく、ハードセグメントおよびソフトセグメントを構成する構成単位が、直接エステル結合またはカーボネート結合により結合されている状態を意味する。そのような状態は、例えばハードセグメントを構成するポリエステルと、ソフトセグメントを構成するポリカーボネートとがエステル交換反応および解重合反応を繰返すこと（以下、このような反応を「ブロック化反応」とも記す）により得ることができる。すなわち、ハードセグメントを構成するポリエステルと、ソフトセグメントを構成するポリカーボネートとでブロック化反応を進行させることにより、ハードセグメントとソフトセグメントとが直接エステル結合またはカーボネート結合により結合した熱可塑性ポリエステルエラストマーAを得ることができる。

[0041] 上記ブロック化反応は、好ましくはハードセグメントを構成するポリエステルの融点以上であって、上記融点の+30℃以下の温度範囲にて行われることが好ましい。系中の活性触媒濃度は、上記ブロック化反応が行われる温度に応じて任意に設定される。すなわち、より高い反応温度においてはエステル交換反応および解重合が速やかに進行するため、系中の活性触媒濃度は低いことが好ましく、より低い反応温度においては系中の活性触媒濃度はある程度高いことが望ましい。

[0042] 触媒としては、従来公知の例えばチタニウムテトラブトキシド、シュウ酸チタン酸カリウムなどのチタン化合物、ジブチルスズオキシド、モノヒドロキシジブチルスズオキシドなどのスズ化合物を1種単独でまたは2種以上併用して用いることができる。触媒は、ポリエステルもしくはポリカーボネート中にあらかじめ存在してもよい。その場合において触媒を新たに添加する必要はない。さらに、ポリエステルもしくはポリカーボネート中の触媒をあらかじめ任意の方法によって部分的または実質的に失活させてもよい。例えば触媒としてチタニウムテトラブトキシドを用いる場合、例えば亜リン酸、リン酸、リン酸トリフェニル、リン酸トリストリエチレングリコール、オルトリン酸、ホスホン酸カルベトキジメチルジエチル、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、亜リン酸トリメチルなどのリン化合物などを添加することによって上記触媒

を失活することができるが、これらの化合物に限定することなく、任意の方法によって上記触媒を失活することができる。

[0043] 上記ブロック化反応は、反応温度、触媒濃度、反応時間の組合せを適宜決定して行なうことができる。すなわち反応条件は、ハードセグメントおよびソフトセグメントの種類、ならびに量比、反応装置の形状、攪拌状況などの種々の要因によってその都度決定することができる。

[0044] 上記反応条件は、例えば上記ブロック化反応によって得られる鎖延長ポリマー（熱可塑性ポリエステルエラストマーA）の融点およびハードセグメントとして用いたポリエステルの融点を比較し、その融点差が2～60℃であることを最適値とすることができる。上記融点差が2℃未満である場合、ハードセグメントおよびソフトセグメントの両者が混合および／または反応していないため、劣った弾性性能を示すポリマーが得られる恐れがある。一方、上記融点差が60℃を超える場合、エステル交換反応の進行が著しいため、ブロック性が低下したポリマーが得られ、当該ポリマーは結晶性、弾性性能などが低下する恐れがある。

[0045] 上記ブロック化反応によって得られる溶融混合物中の残存触媒については、任意の方法によってできる限り失活させることが望ましい。上記溶融混合物中にて触媒が必要以上に残存する場合、コンパウンド時、成形時などにおいてエステル交換反応がさらに進行し、上記ブロック化反応によって得られる鎖延長ポリマー（熱可塑性ポリエステルエラストマーA）の物性が変動する恐れがある。

[0046] 上記触媒の失活は、例えば上述したように亜リン酸、リン酸、リン酸トリフェニル、リン酸トリストリエチレングリコール、オルトリン酸、ホスホン酸カルベトキジメチルジエチル、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、亜リン酸トリメチルなどの燐化合物などを添加することによって行うことができるが、このような失活方法に限定されない。

[0047] 上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、少量に限り三官能以上のポリカルボン酸およびポリオール両方またはいずれか一方を含むことができ

る。これらの三官能以上の化合物については、これらをハードセグメントのジカルボン酸成分の一部およびジオール成分の一部の両方またはいずれか一方と置換えて用いることも可能である。三官能以上のポリカルボン酸およびポリオールとしては、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメチロールプロパン、グリセリンなどを例示することができる。一方、上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、上述のように合計100質量%を上記ハードセグメントと上記ソフトセグメントとで占めることも好ましい。

[0048] ここで熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、融点が150℃以上225℃以下であることが好ましい。この場合において、示差走査熱量計を用いて昇温速度20℃/分で室温から300℃に昇温し、300℃で3分間保持した後に、降温速度100℃/分で室温まで降温するサイクルを3回繰り返す操作において1回目に降温した時点で測定される上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点(T_{m1})と、上記操作において3回目に降温した時点で測定される上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点(T_{m3})との融点差($T_{m1} - T_{m3}$)は、0℃以上50℃以下であることが好ましい。上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上述したような融点に関する特徴を備える熱可塑性ポリエステルエラストマーAを含むことにより、本実施形態の効果を歩留まり良く奏することができる。

[0049] 上記融点差($T_{m1} - T_{m3}$)は、0~40℃であることがより好ましく、0~30℃であることがさらに好ましい。上記融点差は、熱可塑性ポリエステルエラストマーAのブロック性の保持能力を示す尺度となる。上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、上記融点差が小さい程、ブロック性の保持能力に優れていると評価することができる。上記熱可塑性ポリエステルエラストマーAの上記融点差が0℃以上50℃以下である場合、優れたブロック性の保持能力によって品質の均一性に優れた成形品を得ることができる。上記融点差が50℃を超える場合、ブロック性の保持能力が悪化し、成型加工時における品質変動が大きくなるため、成型品の品質の均一性およびリ

サイクル性が悪化する恐れがある。

[0050] さらに熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点は、より好ましくは175～200℃である。上記融点が150℃未満である場合、熱可塑性ポリエステルエラストマーAが高温時に溶融してしまうため、高温環境下での使用が制限される恐れがある。上記融点が225℃を超える場合、成形加工温度が過度に高くなるため、成形加工時にソフトセグメントの分解が生じやすく、所望の耐熱老化性を得ることが困難となる恐れがある。

[0051] 熱可塑性ポリエステルエラストマーAの上記融点 (T_m) は、次の方法により求めることができる。すなわち、50℃で15時間減圧乾燥させた熱可塑性ポリエステルエラストマーAを示差走査熱量計DSC-50 (島津製作所製) を用いて室温から20℃/分の昇温速度で測定することにより、融解による吸熱のピークとなる温度を熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点 (T_m) として求めることができる。なお、熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点を測定するためのサンプルについては、アルミニウム製パン (TA Instruments社製、品番900793.901) にて10mg計量することにより準備し、アルミニウム製蓋 (TA Instruments社製、品番900794.901) を用いて密封状態とする。また上記融点の測定は、アルゴン雰囲気下で行う。

[0052] さらに熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点差 ($T_{m1} - T_{m3}$) については、次の方法により求めることができる。まず50℃で15時間減圧乾燥させた熱可塑性ポリエステルエラストマーAをアルミニウム製パン (TA Instruments社製、品番900793.901) にて10mg計量し、アルミニウム製蓋 (TA Instruments社製、品番900794.901) を用いて密封状態とすることにより測定用サンプルを調製する。次に、上記測定用サンプルを密封した上記アルミニウム製パンに対し、示差走査熱量計DSC-50 (島津製作所製) を用いて、窒素雰囲気のもと昇温速度20℃/分で室温から300℃に昇温し、300℃で3分間保持する。その後、上記アルミニウム製パンを液体窒素中に漬け込み急冷

することにより、降温速度100℃/分で室温まで降温する。続いて室温で30分間放置した後、再び示差走査熱量計DSC-50（島津製作所製）を用いて、昇温速度20℃/分で室温から300℃に昇温する。このサイクルを3回繰り返し、1回目に室温まで降温した時点で測定される上記測定用サンプル（熱可塑性ポリエステルエラストマーA）の融点（ T_{m1} ）と3回目に室温まで降温した時点で測定される上記測定用サンプル（熱可塑性ポリエステルエラストマーA）の融点（ T_{m3} ）とをそれぞれ測定することにより、上記融点差（ $T_{m1} - T_{m3}$ ）を求めることができる。

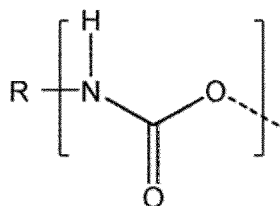
[0053] 熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、公知の方法で製造することができる。例えば、ジカルボン酸の低級アルコールジエステル、過剰量の低分子量グリコール、およびソフトセグメント成分を触媒の存在下エステル交換反応させることにより反応生成物を得、当該反応生成物を重縮合する方法、ジカルボン酸と過剰量のグリコールおよびソフトセグメント成分を触媒の存在下でエステル化反応させることにより反応生成物を得、当該反応生成物を重縮合する方法、あらかじめハードセグメントのポリエステルを準備するとともに当該ポリエステルにソフトセグメント成分を添加し、エステル交換反応によってランダム化させる方法等から適宜の方法を選択することにより、熱可塑性ポリエステルエラストマーAを製造することができる。

[0054] <ポリカルボジイミド化合物B>

本実施形態に係る導管および熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上述のように熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリカルボジイミド化合物Bとを含有する。ポリカルボジイミド化合物Bは、上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物において下記化学式にて示すウレタン基による結合が含まれるようにする目的で添加される。すなわち上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、ウレタン基により結合されている部分を含むことが好ましい。これにより、柔軟でありながら耐熱性を向上させることが可能となる。具体的には、ポリカルボジイミド化合物Bは、熱可塑性ポリエステルエラストマーAと反応することによりウレタン基によ

る結合を形成することができる。なおウレタン基については後述する。

[0055] [化1]



[0056] ポリカルボジイミド化合物Bは、具体的には、イソシアネート化合物を従来公知の方法によってカルボジイミド化した化合物であることができる。上記イソシアネート化合物としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシ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、イソホロンジイソシアネート、ナフタ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、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。さらに、これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。上記イソシアネート化合物としては、好ましくは4, 4'-ジフェニルメタ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、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートを例示することができる。

[0057] さらにポリカルボジイミド化合物Bは、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の耐熱性および耐水性を改良することができ、かつ加工性を向上させることができる。本明細書において「ポリカルボジイミド化合物」とは、1分子内にカルボジイミド基（ $-N=C=N-$ の構造）を2つ以上有するカルボジイミド化合物を意味する。このようなポリカルボジイミド化合物であれば、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およびこれらの共重合体などをいず

れも用いることができる。ポリカルボジイミド化合物Bは、脂肪族ポリカルボジイミド化合物または脂環族ポリカルボジイミド化合物であることが好ましい。一方、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物においてポリカルボジイミド化合物Bに代えてモノカルボジイミドを用いた場合、末端を塞ぐような反応が起きて連鎖長が伸びず、耐熱性および成形性に悪影響を与える恐れがある。

[0058] このようなポリカルボジイミド化合物B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。上記ジイソシアネート化合物としては、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、シクロヘキサン-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ンジイソシアネート、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を例示することができる。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また上記ジイソシアネート化合物中に、分岐構造を導入したり、カルボジイミド基および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することもできる。また上記ジイソシアネート化合物に対し、末端のイソシアネート基を反応させることにより重合度を制御してもよいし、末端のイソシアネート基の一部を封鎖してもよい。

[0059] ポリカルボジイミド化合物B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、シクロヘキサン-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い。なかでも、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートまたは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好適である。

[0060] ポリカルボジイミド化合物Bは、安定性および取扱性の観点から、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好ましく、1分子あたり5～30個のカルボジイミド基を含有することがより好ましい。ポリカルボジイミド化合物B 1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たポリカルボジイミドであれば、その重合度に相当する。例えば21個のジイソシアネート化合物が鎖状につながることで得られるポリカルボジイミド化合物は、その重合度は20であるので1分子中のカルボジイミド基数は20となる。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るので、カルボジイミド基数は、平均値で表される。ポリカルボジイミド化合物Bは、上述した範囲のカルボジイミド基数を有し、かつ室温付近で固形である場合、粉末化できるように熱可塑性ポリエステルエラストマーAとの混合時の作業性および相溶性に優れ、もって均一反応性、耐ブリードアウト性の観点から好ましい。なおポリカルボジイミド化合物B 1分子中のカルボジイミド基数は、常法（アミンで溶解して塩酸で逆滴定を行う方法）により測定することができる。

[0061] （ウレタン基）

上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上述のようにポリカルボジイミド化合物Bと熱可塑性ポリエステルエラストマーAとが反応することによりウレタン基による結合を含むことができる。これにより上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、柔軟でありながら耐熱性を向上させることが可能となる。ここで詳細なメカニズムは不明であるが、上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物がウレタン基による結合を含むことによって耐熱性が向上する理由は、次のとおりであると考えられる。

[0062] すなわち上記ウレタン基は、高温において水酸基と反応性の高いイソシアネート基とに分解されることが知られている。したがって上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、長時間にわたる耐熱老化性試験におい

て、ウレタン基の分解と熱可塑性ポリエステルエラストマーAの分解とが生じる。しかしながら上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は上記耐熱老化性試験において、熱可塑性ポリエステルエラストマーAが分解した際に生じる水酸基と、反応性の高いイソシアネート基が再結合する反応（分子鎖修復効果）も生じる。このような分子鎖修復効果によって、上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、耐熱性が向上すると推測される。

[0063] 上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上記熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、ポリカルボジイミド化合物Bを0.1質量部以上5質量部以下含む。ポリカルボジイミド化合物Bの含有量は、熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、好ましくは0.5～4質量部であり、より好ましくは1～3質量部である。とりわけ上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上記熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、ポリカルボジイミド化合物Bを2質量部超過5質量部以下含むことができ、3質量部以上5質量部以下含むことがさらに好ましい。ポリカルボジイミド化合物Bの含有量が0.1質量部未満である場合、耐熱性の向上効果が不十分となる。ポリカルボジイミド化合物Bの含有量が5質量部を超える場合、塩基性が過度に高くなるために、熱可塑性ポリエステルエラストマーAの分解が促進されたり、ポリカルボジイミド化合物Bの揮発による金型汚染が生じたりする恐れがある。

[0064] <その他の成分>

本実施形態に係る導管および熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、本実施形態の効果を阻害しない範囲で、目的に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、従来公知のヒンダードフェノール系、硫黄系、燐系、アミン系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ニッケル系、サリチル系等の光安定剤、帯電防止剤、滑剤、過酸化物等の分子調整剤、金属不活性剤、有機および無機系の核剤、中和剤、制酸剤、防菌剤、蛍光増白剤、充填剤、難

燃剤、難燃助剤、有機および無機系の顔料などを例示することができる。

[0065] 上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、*n*-オクタデシル- β -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、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、カルシウム(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル-モノエチル-フォスフェート)、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンテリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル〕2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、ビス〔3, 3-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)酪酸〕グリコールエステル、トリフェノール、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、*N, N'*-ビス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン、2, 2'-オキサミドビス〔エチル-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〕、1, 1, 3-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*S*-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミックアヒドトリエステルウイズ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-*S*-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)、*N, N*-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナアミド)などを例示することができる。

[0066] 上記硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオ

ン酸エステル、ジミリスチル-3, 3'-チオジウロピオン酸エステル、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジオクタデシルサルファイド、ペンタエリストリール-テトラ (β -ラウリル-チオプロピオネート) エステルなどを例示することができる。

[0067] 上記燐系酸化防止剤としては、トリス (ミックسد、モノ及びジノリルフェニル) フォスファイト、トリス (2, 3-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジトリデシル) フォスファイト、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ジトリデシルフォスファイト-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンフォスファイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリストール-ジフォスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) 4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイト、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、トリデシルフォスファイト、トリオクチルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオクタデシルフォスファイト、トリノニルフェニルホスファイト、トリドデシルトリチオホスファイトなどを例示することができる。

[0068] 上記アミン系酸化防止剤としては、N, N-ジフェニルエチレンジアミン、N, N-ジフェニルアセトアミジン、N, N-ジフェニルフルムアミジン、N-フェニルピペリジン、ジベンジルエチレンジアミン、トリエタノールアミン、フェノチアジン、N, N'-ジ-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、4, 4'-テトラメチル-ジアミノジフェニルメタン、P, P'-ジオクチル-ジフェニルアミン、N, N'-ビス (1, 4-ジメチル-ペンチル) -*p*-フェニレンジアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、4, 4'-ビス (4- α , α -ジメチル-ベン

ジル) ジフェニルアミン等のアミン類およびその誘導体、ならびにアミンとアルデヒドの反応生成物、アミンとケトンの反応生成物などを例示することができる。

[0069] 上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミル]]、2-n-ブチルマロン酸のビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)エステル、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジブromoエタンとの重縮合物、ポリ[(N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン)-(4-モノホリノ-1,3,5-トリアジン-2,6-ジイル)-ビス(3,3,5,5-テトラミチルピペラジノン)]、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ドデシル-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、トリス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-ドデシル-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1,6,11-トリス[{4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ}ウンデカン、1-[2-(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]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N,N'-

ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミン-2, 4-ビス [N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物などを例示することができる。

[0070] 上記ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアゾール系、ニッケル系、サリチル系光安定剤としては、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾチリアゾール、2, 5-ビス-[5'-t-ブチルベンゾキサゾリル-(2)]-チオフェン、ビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル燐酸モノエチルエステル) ニッケル塩、2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エチルオキサリクアシッド-ビス-アニリド85~90%と2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エチル-4'-t-ブチルオキサリクアシッド-ビス-アニリド10~15%の混合物、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル) フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-エトキシ-2'-エチルオキサザリクアシッドビスアニリド、2-[2'-ヒドロキシ-5'-メチル-3'-(3'', 4'', 5'', 6'')-テトラヒドロフタルイミド-メチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル) メタン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-i-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタ

デシルオキシベンゾフェノン、サリチル酸フェニルなどを例示することができる。

[0071] 上記滑剤としては、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石鹼系、天然ワックス系、シリコーン系、フッ素系化合物を例示することができる。具体的には、流動パラフィン、合成パラフィン、合成硬質パラフィン、合成イソパラフィン石油炭化水素、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、低重合ポリエチレン、フルオロカルボン油、炭素数12以上のラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸等の脂肪酸化合物、ヘキシルアミド、オクチルアミド、ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、エルシルアミド、エチレンビスステアリルアミド、ラウリルアミド、ベヘニルアミド、メチレンビスステアリルアミド、リシノールアミド等の炭素数3～30の飽和あるいは不飽和脂肪族アミドおよびその誘導体、脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステルであるブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、分子量200～10000のポリエチレングリコール、ポリグリセロール、カルナウバロウ、カンデリラロウ、モンタンロウ、ジメチルシリコーン、シリコンガム、四フッ化エチレンなどを例示することができる。上記滑剤としては、直鎖飽和脂肪酸、側鎖酸、シノール酸を有する化合物からなる金属塩であって金属がLi, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pbからなる群より選ばれる1種以上である金属石鹼を例示することもできる。

[0072] 上記充填剤としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化カルシウム、酸化チタン（ルチル型、アナターゼ型）、酸化クロム（三価）、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ、珪藻土、アルミナ繊維、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、酸化ベリリウム、軽石、軽石バルーン等の酸化物、水酸化マウネシウム、水酸化アルミニウム、塩

基性炭酸マグネシウム等の塩基性物または水酸化物、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、ドロマイト、ドーソナイト等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、塩基性硫酸マグネシウム等の（亜）硫酸塩、珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸カリウム、珪酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、モンモリナイト、ガラスバルーン、ガラスビーズ、ペントナイト等の珪酸塩、カオリン（陶土）、パーライト、鉄粉、銅粉、鉛粉、アルミニウム粉、タングステン粉、硫化モリブデン、カーボンブラック、ボロン繊維、炭化珪素繊維、黄銅繊維、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、硼酸亜鉛、硼酸アルミニウム、メタ硼酸バリウム、硼酸カルシウム、硼酸ナトリウムなどを例示することができる。

[0073] 上記難燃助剤としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ピロアンチモン酸ソーダ、二酸化錫、メタ硼酸亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、赤燐系化合物、ポリリン酸アンモニウム塩、メラミンシアヌレート、四フッ化エチレン等を例示することができる。

[0074] 上記難燃剤としては、メラミン、メラミンシアヌレート、燐酸メラミン、スルファミン酸グアニジン等が挙げられる。

[0075] また難燃剤としては、無機系燐化合物、赤燐系化合物、無機系燐化合物、有機系燐化合物等が挙げられる。無機系燐化合物としては、ポリリン酸アンモニウム塩等が挙げられる。赤燐系化合物としては、赤燐に樹脂をコートしたもの、アルミニウムとの複合化合物等が挙げられる。有機系燐化合物としては、燐酸エステル、燐酸メラミン等が挙げられる。燐酸エステルとしては、フォスフェート類、ホスホネート類、ホスフィネート類のトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリオクチルホスフィート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェ

ート、クレジルジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、トリス・イソプロピルフェニルフォスフェート、ジエチル-N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート、ビス(1, 3-フェニレンジフェニル)フォスフェート、芳香族縮合燐酸エステル₁の1, 3-[ビス(2, 6-ジメチルフェノキシ)ホスフェニルオキシ]ベンゼン、1, 4-[ビス(2, 6-ジメチルフェノキシ)ホスフェニルオキシ]ベンゼン等が挙げられる。これらの燐化合物は耐加水分解、熱安定性および難燃性の観点から好ましい。

[0076] 上記添加物を上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物に配合する方法としては、従来公知の配合方法を用いることができ、たとえば加熱ロール、押出機、バンバリミキサー等の混練機を用いることができる。さらに熱可塑性ポリエステルエラストマーAを製造するに際し、エステル交換反応の前または重縮合反応前のハードセグメントまたはソフトセグメントに対して上記添加物を配合することもできる。

[0077] 本実施形態に係る導管および熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステルエラストマーA、ポリカルボジイミド化合物Bの合計で、80質量%以上を占めることが好ましく、90質量%以上を占めることがより好ましく、95質量%以上を占めることがさらに好ましい。

[0078] 上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の組成、および組成比を決定する方法としては、たとえば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ができる。

[0079] <反応性化合物C>

本実施形態に係る導管および熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上述のように熱可塑性ポリエステルエラストマーA、およびポリカルボジイミド化合物Bに加え、グリシジル基を2個以上有する反応性化合物Cを含有する場合がある。反応性化合物Cは、上述のようにグリシジル基を2個以上有する。反応性化合物Cは、いわゆる2個以上のグリシジル基を有する多官能エポキシ化合物である。反応性化合物Cは、上記熱可塑性ポリエ

テルエラストマー樹脂組成物において熱可塑性ポリエステルエラストマーAの鎖延長効果を発現させることにより、ブロー成形などの加工性を向上させる目的で添加される。

[0080] 具体的には、反応性化合物Cとしては、2つのグリシジル基を有する1, 6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、1, 3-ビス(オキシラニルメトキシ)ベンゼンなど、3つのグリシジル基を有する1, 3, 5-トリリス(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、ジグリセロールトリグリシジルエーテルなど、4つのグリシジル基を有する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、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどを例示することができる。中でも反応性化合物Cは、骨格に耐熱性を保有した多官能グリシジル化合物または多官能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官能のグリシジル化合物であることが好ましい。反応性化合物Cは、エポキシ自身の凝集または固化によるゲル化の発生程度を考慮した場合、2官能または3官能のグリシジル化合物であることが好ましい。

[0081] 上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上記熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、反応性化合物Cを0質量部以上0.5質量部以下含むことができる。反応性化合物Cの含有量は、熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、好ましくは0.1~0.5質量部であり、より好ましくは0.2~0.5質量部である。反応性化合物Cの含有量が0.5質量部を超える場合、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悪影響を与えたりする傾向がある。さらに反応性化合物Cの凝集および硬化によって成形品表面に凸凹が生じることがある。

[0082] [熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の製造方法]

本実施形態に係る熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物、および

導管に含まれる熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の具体的な製造方法としては、たとえば次の製造方法を例示することができる。第1に、熱可塑性ポリエステルエラストマーAと安定剤とを熔融混練し、次いでポリカルボジイミド化合物Bを熔融混練する二段混練法を挙げることができる。第2に、ベント孔付押出機を用い、先に熱可塑性ポリエステルエラストマーAと反応性化合物Cとを熔融混練しながら、上記押出機のベント孔からポリカルボジイミド化合物Bを投入して熔融混練する方法も挙げることができる。さらに熱可塑性ポリエステルエラストマーAと反応性化合物Cをブレンダー、スーパーミキサーなどの混合機により混合し、次いで単軸または二軸のスクリー式熔融混練機、ニーダー式加熱機に代表される従来公知の混合機で熔融混練物を得、当該熔融混練物にポリカルボジイミド化合物Bを熔融混練させて反応させる方法を挙げることができる。

[0083] [導管の製造方法]

本実施形態に係る導管の具体的な製造方法としては、上述した熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物から中空形状を有する成形品を形成可能な方法である限り、従来公知の製造方法を用いることができる。とりわけブロー成形は、用途に適した中空形状を有する導管を製造することができる。ブロー成形としては、各種の成形法を適用することができ、ダイレクトブロー成形、インジェクションブロー成形、3Dブロー成形、シートブロー成形およびフリーブロー成形等を例示することができる。

実施例

[0084] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例に記載された各測定値は、次の測定方法によって測定された。

[0085] <ウレタン基による結合（ウレタン結合）の有無>

50℃で15時間減圧乾燥させた各実施例および比較例の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物に対し、フーリエ変換赤外分光光度計（商品名：「FTS-7000e」、Agilent Technologies社

製)を用いて顕微赤外分光分析法を実行することにより所定のスペクトルを得た。上記スペクトルにおいてウレタン基に帰属する 1530 cm^{-1} のスペクトルと芳香族に帰属する 1505 cm^{-1} のスペクトルとの強度比(スペクトル強度比)を求め、上記強度比から以下の基準によりウレタン結合の有無を判別した。

スペクトル強度比 0.022 以上:ウレタン結合有り

スペクトル強度比 0.022 未満:ウレタン結合無し。

[0086] <硬度(表面硬度、ショアD)>

ASTM D 2240に記載の試験法(ショアD)に準拠することにより、 23°C 環境下における各実施例および比較例の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の表面硬度を次のようにして測定した。

[0087] まず上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を、シリンダー温度を上記樹脂組成物の融点の $+20^{\circ}\text{C}$ とし、かつ金型温度を 50°C とした射出成型機から射出することにより、長さ 100 mm ×幅 100 mm ×厚み 2.0 mm の射出成形品を得た。次に厚み方向に3枚重ねた上記射出成形品に対し、 23°C 環境下において所定の針先を落下させ、このときのショアDの瞬間値を読み取った。当該ショアDの瞬間値を上記樹脂組成物の硬度(表面硬度)とした。

[0088] <融点(T_m)、および融点差($T_{m1}-T_{m3}$)>

各実施例および比較例における熱可塑性ポリエステルエラストマーAの上記融点(T_m)については、次の方法により求めた。すなわち、 50°C で15時間減圧乾燥させた熱可塑性ポリエステルエラストマーAを示差走査熱量計DSC-50(島津製作所製)を用いて室温から $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定することにより、融解による吸熱のピークとなる温度を熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点(T_m)として求めた。ここで熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点を測定するためのサンプルについては、アルミニウム製パン(TA Instruments社製、品番900793.901)にて 10 mg 計量することにより準備し、アルミニウム製蓋(TA

Inst rument s社製、品番900794.901)を用いて密封状態とした。また上記融点の測定は、アルゴン雰囲気下で行った。

[0089] さらに熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点差($T_{m1} - T_{m3}$)の測定については、次の方法により求めた。まず50℃で15時間減圧乾燥させた熱可塑性ポリエステルエラストマーAをアルミニウム製パン(TA Inst rument s社製、品番900793.901)にて10mg計量し、アルミニウム製蓋(TA Inst rument s社製、品番900794.901)を用いて密封状態とすることにより測定用サンプルを調製した。次に、上記測定用サンプルを密封した上記アルミニウム製パンに対し、示差走査熱量計DSC-50(島津製作所製)を用いて、窒素雰囲気のもと昇温速度20℃/分で室温から300℃に昇温し、300℃で3分間保持した。その後、上記アルミニウム製パンを液体窒素中に漬け込み急冷することにより、降温速度100℃/分で室温まで降温した。続いて室温で30分間放置した後、再び示差走査熱量計DSC-50(島津製作所製)を用いて、昇温速度20℃/分で室温から300℃に昇温した。このサイクルを3回繰り返し、1回目に室温まで降温した時点で測定した融点(T_{m1})と、3回目に室温まで降温した時点で測定した融点(T_{m3})とから上記融点差($T_{m1} - T_{m3}$)を求めた。

[0090] <耐熱老化性試験>

各実施例および比較例の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の耐熱老化性を評価するため、次のような試験を行った。

[0091] (試験片の作製)

まず上記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を、シリンダー温度を上記樹脂組成物の融点の+20℃とし、かつ金型温度を30℃とした射出成型機から射出することにより、長さ100mm×幅100mm×厚み2.0mmの射出成形品を得た。次に上記射出成形品に対し、その流動方向に沿ってJIS3号ダンベル形状を打ち抜くことにより、試験片を作製した。

[0092] (熱処理後の引張破断伸度保持率測定)

上記試験片を、ギヤ式熱風乾燥機中で150℃、1000時間処理した。さらに他の上記試験片を、ギヤ式熱風乾燥機中で170℃、1000時間処理した。その後、上記試験片それぞれに対しJIS K6251:2010に準拠することにより、当該試験片の絶対引張伸度（引張破断伸度保持率、単位は%）を測定した。

[0093] <耐水老化性試験>

各実施例および比較例の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の耐水老化性を評価するため、次のような試験を行った。

[0094] （試験片の作製）

上記耐熱老化性試験と同じ要領により、上記熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物の試験片（JIS 3号ダンベル形状）を作製した。

[0095] （沸水処理後の引張破断伸度保持率測定）

上記試験片を、耐水試験容器中で100℃、1000時間処理した。その後、上記試験片それぞれに対しJIS K6251:2010に準拠することにより、当該試験片の絶対引張伸度（引張破断伸度保持率、単位は%）を測定した。

[0096] <成形性試験：ブロー成形時におけるパリソンのドローダウン>

アキュムレーター方式のダイレクトブロー成形機（日本製鋼所製、品番JB102、40mmφブロー成形機）を用いて、成形温度230℃で導管形状（パイプ状）の押出成形品（所謂パリソン）を押し出し、当該パリソンのドローダウンを下記基準で判定することにより、成形性を評価した。

A：ドローダウンが非常に小さく、導管形状を保持している

B：ドローダウンが小さく、導管形状を成形することができる

C：ドローダウンが激しく、形状が崩れてブローできない。

[0097] <耐圧性試験>

他のダイレクトブロー成型機（単軸押し出し機：L/D=25、フルフライトスクリュー、スクリュー径65mm）のシリンダー温度を熔融粘度の測定温度に設定し、ダイレクトブロー成形によってボトルを製造した。具体的に

は、シリンダー先端にパリソン形成用ダイリップを取り付け、金型内でブローエアーを封入することにより、導管として厚み約3 mmの上記ボトルを成形した。当該成形品をターボエアダクト耐久試験機に設置し、設定温度：ダクト内部190℃／ダクト外部120℃、圧力：230 kPa、周波数：0.5 Hzの条件にて耐圧試験を実行することにより、100万回（約556時間）後の上記ボトルの状態を評価（耐圧性評価）した。

A：ほとんど変形せず、破裂なし

B：若干変形はするが、破裂なし

C：破裂あり。

[0098] 実施例および比較例においては下記の原料を用いた。

＜脂肪族ポリカーボネートジオール＞

脂肪族ポリカーボネートジオール（商品名：「カーボネートジオールUHCARB 200」、分子量2000、1,6-ヘキサジオールタイプ、宇部興産社製）100質量部と、ジフェニルカーボネート8.6質量部とをそれぞれ反応容器に仕込み、温度205℃、130 Paで反応させた。2時間後、反応容器中の内容物を冷却することにより脂肪族ポリカーボネートジオール（数平均分子量10000）を得た。

[0099] <熱可塑性ポリエステルエラストマーA>

熱可塑性ポリエステルエラストマーAとして、以下の化合物を準備した。

[0100] （熱可塑性ポリエステルエラストマーA-1）

数平均分子量30000を有するポリブチレンテレフタレート（PBT）100質量部と上記脂肪族ポリカーボネートジオール（PCD）67質量部とを反応容器に仕込み、230℃～245℃および130 Paの条件下で1時間攪拌することにより内容物を透明とした後、当該内容物を取り出して冷却することにより、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-1を製造した。

[0101] （熱可塑性ポリエステルエラストマーA-2）

数平均分子量30000を有するポリブチレンテレフタレート（PBT）100質量部と上記脂肪族ポリカーボネートジオール（PCD）150質量

部とを反応容器に仕込み、 $230^{\circ}\text{C}\sim 245^{\circ}\text{C}$ および 130Pa の条件下で1時間攪拌することにより内容物を透明とした後、当該内容物を取り出して冷却することにより、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-2を製造した。

[0102] (熱可塑性ポリエステルエラストマーA-3)

数平均分子量30000を有するポリブチレンテレフタレート(PBT)100質量部と上記脂肪族ポリカーボネートジオール(PCD)43質量部とを反応容器に仕込み、 $230^{\circ}\text{C}\sim 245^{\circ}\text{C}$ および 130Pa の条件下で1時間攪拌することにより内容物を透明とした後、当該内容物を取り出して冷却することにより、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-3を製造した。

[0103] (熱可塑性ポリエステルエラストマーA-4)

数平均分子量30000を有するポリブチレンテレフタレート(PBT)100質量部と上記脂肪族ポリカーボネートジオール(PCD)567質量部とを反応容器に仕込み、 $230^{\circ}\text{C}\sim 245^{\circ}\text{C}$ および 130Pa の条件下で1時間攪拌することにより内容物を透明とした後、当該内容物を取り出して冷却することにより、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-4を製造した。

[0104] <ポリカルボジイミド化合物B>

ポリカルボジイミド化合物Bとして、以下の化合物を準備した。

(B-1) 脂環族ポリカルボジイミド化合物(商品名:「カルボジライトHMV-15CA」、日清紡社製)

(B-2) 脂環族ポリカルボジイミド化合物(商品名:「スタバクゾールP」、ラインケミー社製)

比較対象となるモノカルボジイミド化合物として、以下の化合物を準備した。

(B-3) モノカルボジイミド化合物(商品名:「スタバクゾールI-LF」、ラインケミー社製)。

[0105] <反応性化合物C>

反応性化合物Cとして、以下の化合物を準備した。

(C) トリアジン骨格含有3官能エポキシ化合物（商品名：「TEPIC-S」、日産化学社製）。

[0106] <実施例1～実施例8および比較例1～比較例7の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の作製>

（実施例1）

100質量部の熱可塑性ポリエステルエラストマーA-1に、3.0質量部のポリカルボジイミド化合物B-1をドラムタンブラーに入れ、室温にて30分間混合することにより混合物を得た。次に上記混合物を、ベント孔付同方向2軸押出機（35mmφ、L/D=48）を用いて230℃で熔融混練するとともに押出してストランドを得、このストランドを水冷しながら切断することによりチップを得た。次いで、上記チップを100℃にて減圧乾燥することにより熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0107] （実施例2）

熱可塑性ポリエステルエラストマーA-1に代えて、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-2を用いること以外、実施例1と同じ要領により、実施例2の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0108] （実施例3）

ポリカルボジイミド化合物B-1に代えて、ポリカルボジイミド化合物B-2を用いること以外、実施例1と同じ要領により、実施例3の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0109] （実施例4）

ポリカルボジイミド化合物B-1に代えて、ポリカルボジイミド化合物B-2を用いること以外、実施例2と同じ要領により、実施例4の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0110] （実施例5）

100質量部の熱可塑性ポリエステルエラストマーA-1に、0.44質量部の反応性化合物Cをドラムタンブラーに入れ、室温にて30分間混合す

ることにより混合物を得た。次に上記混合物を、ベント孔付同方向2軸押出機(35mmφ、L/D=48)を用いて230℃で熔融混練するとともに押出してストランドを得、このストランドを水冷しながら切断することにより第1チップを得た。次いで、上記第1チップを100℃にて減圧乾燥した後、上記第1チップ100質量部と3.0質量部のポリカルボジイミド化合物B-1とを、上記ベント孔付同方向2軸押出機(35mmφ、L/D=48)を用いて230℃で熔融混練するとともに押出してストランドを得、このストランドを水冷しながら切断することにより第2チップを得た。最後に、上記第2チップを100℃にて減圧乾燥することにより熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0111] (実施例6)

熱可塑性ポリエステルエラストマーA-1に代えて、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-2を用いること以外、実施例5と同じ要領により、実施例6の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0112] (実施例7)

ポリカルボジイミド化合物B-1に代えて、ポリカルボジイミド化合物B-2を用いること以外、実施例5と同じ要領により、実施例7の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0113] (実施例8)

ポリカルボジイミド化合物B-1に代えて、ポリカルボジイミド化合物B-2を用いること以外、実施例6と同じ要領により、実施例8の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0114] (比較例1)

100質量部の熱可塑性ポリエステルエラストマーA-1に、6.0質量部のポリカルボジイミド化合物B-1をドラムタンブラーに入れ、室温にて30分間混合することにより混合物を得た。次に上記混合物を、ベント孔付同方向2軸押出機(35mmφ、L/D=48)を用いて230℃で熔融混練するとともに押出してストランドを得、このストランドを水冷しながら切

断することによりチップを得た。次いで、上記チップを100℃にて減圧乾燥することにより熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0115] (比較例2)

ポリカルボジイミド化合物B-1の含有量を表2に示す量に変更すること以外、比較例1と同じ要領により、比較例2の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0116] (比較例3)

ポリカルボジイミド化合物B-1を、反応性化合物Cとし、その含有量を表2に示す量に変更すること以外、実施例1と同じ要領により、比較例3の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0117] (比較例4)

熱可塑性ポリエステルエラストマーA-1に代えて、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-3を用いること以外、実施例5と同じ要領により、比較例4の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0118] (比較例5)

熱可塑性ポリエステルエラストマーA-1に代えて、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-4を用いること以外、実施例5と同じ要領により、比較例5の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0119] (比較例6)

ポリカルボジイミド化合物B-1に代えて、モノカルボジイミド化合物B-3を用いること以外、実施例5と同じ要領により、比較例6の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0120] (比較例7)

ポリカルボジイミド化合物B-1に代えて、モノカルボジイミド化合物B-3を用いること以外、実施例6と同じ要領により、比較例7の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を得た。

[0121] 上記実施例1～実施例8および比較例1～比較例7の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物に対し、上述した各種の評価を行った。結果を表

1 および表 2 に示す。

[0122] [表1]

Table. 1

	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
熱可塑性	100	—	100	—	100	—	100	—
ホリエステル	—	100	—	100	—	100	—	100
イソステア	—	—	—	—	—	—	—	—
ホリ	—	—	—	—	—	—	—	—
ホリ	3	3	—	—	3	3	—	—
ホリ	—	—	3	3	—	—	3	3
ホリ	—	—	—	—	—	—	—	—
反応性	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物 C	—	—	—	—	0.44	0.44	0.44	0.44
ウレタン基	有	有	有	有	有	有	有	有
表面硬度 (JIS7D)	53	39	53	39	53	39	53	39
融点 (°C)	202	192	202	192	202	192	202	192
Tm3-Tm1 (°C)	18	11	18	11	15	12	16	13
耐熱老化性 (150°C, 1000hr, %)	99	100	97	99	94	95	93	94
耐熱老化性 (170°C, 1000hr, %)	85	87	84	86	87	85	83	80
耐水性 (100°C, 1000hr, %)	98	100	94	98	96	98	92	96
耐圧性	B	B	B	B	B	B	B	B
成形性	B	B	B	B	A	A	A	A
備考	—	—	—	—	—	—	—	—

[0123]

[表2]

Table. 2

	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
熱可塑性	100	100	100	—	—	100	—
ポリエステル	—	—	—	—	—	—	100
イソブレン	—	—	—	100	—	—	—
ポリ	—	—	—	—	100	—	—
カルボジミド	6	0.05	—	3	3	—	—
化合物 B	—	—	—	—	—	—	—
化合物 C	—	—	—	—	—	3	3
反応性	—	—	0.6	0.44	0.44	0.44	0.44
化合物 C	有	無	無	有	有	有	有
ウレタン基	53	53	53	60	19	53	39
表面硬度 (J7D)	202	202	202	207	142	202	192
融点 (°C)	15	13	15	20	45	17	15
Tm3-Tm1 (°C)	72	66	55	84	13	70	68
耐熱老化性 (150°C, 1000hr, %)	12	12	10	55	10	21	27
耐熱老化性 (170°C, 1000hr, %)	54	22	23	30	91	97	98
耐水性 (100°C, 1000hr, %)	B	B	B	A	C	B	B
耐圧性	C	C	C	A	C	C	C
成形性	金型汚染	—	—	—	—	—	—
備考	—	—	—	—	—	—	—

[0124] <考察>

表 1 および表 2 によれば、実施例 1 ~ 実施例 8 の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、比較例 1 ~ 比較例 7 のそれに比べ、優れた柔軟性、耐水性、耐熱老化性、ならびに導管の成形性および耐圧性を備えていることが理解される。一方、比較例 1 は、ポリカルボジミド化合物 B の添加量が過多であったため、耐熱老化性、耐水性および成形性が劣っていた。比較

例2は、ポリカルボジイミド化合物Bの添加量が少なく、ウレタン結合の形成が不十分であるために耐熱性、耐水性および成形性が劣っていた。比較例3は、ポリカルボジイミド化合物Bを含まず、かつ反応性化合物Cが過剰添加されたため、ゲル化物の発生および架橋等によって耐熱老化性、耐水性および成形性が劣っていた。比較例4は、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-3においてソフトセグメントの含有量が些少であるために、柔軟性が劣り、耐水性も劣っていた。比較例5は、熱可塑性ポリエステルエラストマーA-4においてソフトセグメントの含有量が過多であるために、融点が低く、耐熱性、耐圧性および成形性も大きく劣っていた。比較例6~7は、モノカルボジイミド化合物によって樹脂末端のみを塞ぐような反応が起き、連鎖長が伸びず耐熱老化性および成形性に劣っていた。

[0125] 以上から、本実施形態に係る熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物およびこれから製造される導管は、成形性、柔軟性、耐水性および耐熱老化性に優れるという特徴を有する。したがって導管は、優れた柔軟性によって複雑な形状にも対応可能となるため、導管性能に優れる。さらに熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、高温環境下での耐久性に優れた自動車の等速ジョイントブーツ、サスペンションブーツ、ラックアンドピニオンブーツ、エアダクト等のフレキシブル性が要求されるブロー成形品の用途に有用となる。

[0126] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0127] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上述した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリカルボジイミド化合物Bとを含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を含む導管であって、
- 前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなり、
- 前記ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族または脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなり、
- 前記ソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートを含み、
- 前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、前記ポリカルボジイミド化合物Bを0.1質量部以上5質量部以下含む、導管。
- [請求項2] 前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、ウレタン基により結合されている部分を含む、請求項1に記載の導管。
- [請求項3] 前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、合計100質量%を前記ハードセグメントと前記ソフトセグメントとで占める、請求項1または請求項2に記載の導管。
- [請求項4] 前記ソフトセグメントの数平均分子量は、5000以上80000以下である、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の導管。
- [請求項5] ASTM D 2240に規定された熱可塑性プラスチックの硬度試験方法に準じて測定された前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の硬度は、D20以上D59以下である、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の導管。
- [請求項6] 前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、融点が150℃以上225℃以下であり、
- 示差走査熱量計を用いて昇温速度20℃/分で室温から300℃に昇温し、300℃で3分間保持した後に、降温速度100℃/分で室

温まで降温するサイクルを3回繰り返す操作において1回目に降温した時点で測定される前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点 (T_{m1}) と、前記操作において3回目に降温した時点で測定される前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAの融点 (T_{m3}) との融点差 ($T_{m1} - T_{m3}$) は、 0°C 以上 50°C 以下である、請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の導管。

[請求項7] 前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物から得た成形品に対してJIS K6251:2010に準じて行う引張試験における 150°C 、1000時間熱処理後の引張破断伸度保持率は、80%以上であり、かつ前記引張試験における 170°C 、1000時間熱処理後の引張破断伸度保持率は、50%以上である、請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の導管。

[請求項8] 前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物から得た成形品に対してJIS K6251:2010に準じて行う引張試験における 100°C 、1000時間沸水処理後の引張破断伸度保持率は、80%以上である、請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の導管。

[請求項9] 前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマーA100質量部に対し、グリシジル基を2個以上含有する反応性化合物Cを0質量部以上0.5質量部以下含む、請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の導管。

[請求項10] 熱可塑性ポリエステルエラストマーAと、ポリカルボジイミド化合物Bとを含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物であって、

前記熱可塑性ポリエステルエラストマーAは、20質量%以上65質量%以下のハードセグメントと35質量%以上80質量%以下のソフトセグメントとが結合してなり、

前記ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族または脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなり、

前記ソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートを含み、
前記熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマーA 100質量部に対し、前記ポリカルボジイミド化合物Bを2質量部超過5質量部以下含む、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/032973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 67/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/04</i> (2006.01)i; <i>C08L 69/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 79/00</i> (2006.01)i FI: C08L67/02; C08G59/04; C08L69/00; C08L79/00 Z		
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) C08L67/02; C08G59/04; C08L69/00; C08L79/00		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	WO 2021/172348 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 02 September 2021 (2021-09-02) claims, paragraphs [0042], [0051]-[0072], polyester elastomer A-1, A-2, examples 1, 2, comparative example 5	1-10
A	JP 2020-2192 A (TOYOBO CO., LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09)	1-10
A	JP 2008-155450 A (TOYO BOSEKI) 10 July 2008 (2008-07-10)	1-10
A	WO 2018/159521 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 07 September 2018 (2018-09-07)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 October 2022		Date of mailing of the international search report 08 November 2022
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/JP2022/032973

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/172348 A1	02 September 2021	(Family: none)	
JP 2020-2192 A	09 January 2020	(Family: none)	
JP 2008-155450 A	10 July 2008	(Family: none)	
WO 2018/159521 A1	07 September 2018	US 2019/0300699 A1 EP 3591006 A1 KR 10-2019-0104243 A CN 110366578 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 67/02(2006.01)i; C08G 59/04(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 79/00(2006.01)i FI: C08L67/02; C08G59/04; C08L69/00; C08L79/00 Z</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L67/02; C08G59/04; C08L69/00; C08L79/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/172348 A1（東洋紡株式会社）02.09.2021（2021-09-02） 請求の範囲、0042、0051-0072、ポリエステルエラストマーA-1、A-2、実施例1、 2、比較例5</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-2192 A（東洋紡株式会社）09.01.2020（2020-01-09）</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-155450 A（東洋紡績株式会社）10.07.2008（2008-07-10）</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/159521 A1（東洋紡株式会社）07.09.2018（2018-09-07）</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 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</p>			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	X	WO 2021/172348 A1（東洋紡株式会社）02.09.2021（2021-09-02） 請求の範囲、0042、0051-0072、ポリエステルエラストマーA-1、A-2、実施例1、 2、比較例5	1-10	A	JP 2020-2192 A（東洋紡株式会社）09.01.2020（2020-01-09）	1-10	A	JP 2008-155450 A（東洋紡績株式会社）10.07.2008（2008-07-10）	1-10	A	WO 2018/159521 A1（東洋紡株式会社）07.09.2018（2018-09-07）	1-10
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															
X	WO 2021/172348 A1（東洋紡株式会社）02.09.2021（2021-09-02） 請求の範囲、0042、0051-0072、ポリエステルエラストマーA-1、A-2、実施例1、 2、比較例5	1-10															
A	JP 2020-2192 A（東洋紡株式会社）09.01.2020（2020-01-09）	1-10															
A	JP 2008-155450 A（東洋紡績株式会社）10.07.2008（2008-07-10）	1-10															
A	WO 2018/159521 A1（東洋紡株式会社）07.09.2018（2018-09-07）	1-10															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>24.10.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.11.2022</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>岡部 佐知子 4J 4149</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																

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/JP2022/032973

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/172348 A1	02.09.2021	(ファミリーなし)	
JP 2020-2192 A	09.01.2020	(ファミリーなし)	
JP 2008-155450 A	10.07.2008	(ファミリーなし)	
WO 2018/159521 A1	07.09.2018	US 2019/0300699 A1	
		EP 3591006 A1	
		KR 10-2019-0104243 A	
		CN 110366578 A	