

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7088915号
(P7088915)

(45)発行日 令和4年6月21日(2022.6.21)

(24)登録日 令和4年6月13日(2022.6.13)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	67/02 (2006.01)	C 0 8 L	67/02
C 0 8 K	7/14 (2006.01)	C 0 8 K	7/14
C 0 8 K	3/01 (2018.01)	C 0 8 K	3/01
C 0 8 G	63/672 (2006.01)	C 0 8 G	63/672
F 1 6 G	1/14 (2006.01)	F 1 6 G	1/14

請求項の数 4 (全14頁)

(21)出願番号	特願2019-515377(P2019-515377)	(73)特許権者	000219266 東レ・デュボン株式会社 東京都中央区日本橋本町一丁目1番1号
(86)(22)出願日	平成31年3月13日(2019.3.13)	(74)代理人	100186484 弁理士 福岡 満
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/010258	(72)発明者	中尾 優一 愛知県名古屋市港区本星崎町字北380 4番地の19 東レ・デュボン株式会社 名古屋事業場内
(87)国際公開番号	WO2019/188285	(72)発明者	植村 裕司 愛知県名古屋市港区本星崎町字北380 4番地の19 東レ・デュボン株式会社 名古屋事業場内
(87)国際公開日	令和1年10月3日(2019.10.3)	審査官	長清 吉範
審査請求日	令和3年10月29日(2021.10.29)		
(31)優先権主張番号	特願2018-67008(P2018-67008)		
(32)優先日	平成30年3月30日(2018.3.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物および樹脂ベルト成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)を80~92.99重量%、
 ガラス繊維(B)を7~19.99重量%、
 結晶核剤(C)0.01~5.0重量%を含有してなり、
 前記熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)が、
 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(a1)40~70重量%と
 脂肪族ポリエーテル単位からなる低融点重合体セグメント(a2)30~60重量%とを
 含むポリエステルブロック共重合体であり、
 ASTM D1238にしたがって、230、荷重2160gで測定したメルトフロー
 レートが1.0g/10min以上、10.0g/10min未満であり、
 ASTM D790に従って測定した23における曲げ弾性率が900MPa以上であ
 り、かつASTM D790に従って測定した-30における曲げ弾性率が2000M
 Pa以下であることを特徴とする

樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ組成物。

【請求項2】

前記樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ組成物に対し、さらにポリエステル樹脂(D)5~30重量%を含有する請求項1記載の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ組成物。

【請求項 3】

前記結晶核剤（C）が無機物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物が成形されてなることを特徴とする樹脂ベルト成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂強度が高く、成形加工性、耐屈曲疲労性に優れ、とりわけ低温下での耐屈曲疲労性が良好である樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物および樹脂ベルト成形体に関する。

10

【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及び／又はポリラク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、低温特性、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、電気・電子部品、消費材などの分野に広く使用されている。

20

【0003】

これらの特徴のうち強度、柔軟性および耐屈曲疲労性に優れ、成形加工が容易であることから、樹脂ベルト用材料として使用されている。樹脂ベルトの一例としては歯付きベルトが挙げられ、歯がギヤに噛合され、ギヤの回転によってベルトが摺動動作を行う構造をもつ。使用時に摺動動作が繰り返されることから、本使用方法においてはベルト強度と耐屈曲疲労性が特に重要である。

【0004】

一般的に樹脂強度を上げると耐屈曲疲労性は低下し、耐屈曲性を上げると樹脂強度が下がるという問題があった。また、ベルト強度はベルト成形品の寸法に影響を受けることから、成形品のヒケ発生を抑える必要があった。そのため、熱可塑性エラストマにガラス繊維を添加することで樹脂強度を高め、分子量を上げ樹脂の屈曲疲労性を改善する方法が知られている。（特許文献 1）

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2017-172794 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

樹脂ベルトは、電化製品部品用途や自動車部品用途に幅広く採用されており、このような用途では、使用環境が低温（-40）から高温（80）まで広い温度領域にわたっている。そのため、樹脂ベルト材料にも幅広い温度領域で良好な特性をもつことが求められる。しかしながら、特許文献 1 の方法の場合、特に低温下において柔軟性および耐屈曲疲労性が低下し、使用時に樹脂ベルトに破断が発生する懸念が考えられた。

40

【0007】

そこで、本発明の課題は、上述した従来技術における問題点を解決し、常温下のみならず低温下においても樹脂強度と耐屈曲疲労性のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れる樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物およびそれらからなる樹脂ベルト成形体を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)を80~92.99重量%、ガラス繊維(B)を7~19.99重量%、結晶核剤(C)0.01~5.0重量%を含有してなり、前記熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)が、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(a1)40~70重量%と脂肪族ポリエーテル単位からなる低融点重合体セグメント(a2)30~60重量%とを含むポリエステルブロック共重合体であり、ASTM D1238にしたがって、230、荷重2160gで測定したメルトフローレートが1.0g/10min以上、10.0g/10min未満であることを特徴とする。

10

【 0 0 0 9 】

また、本発明の樹脂ベルト成形体は、かかる樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物からなることを特徴とするものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、以下に説明するとおり、常温下のみならず低温下においても樹脂強度と耐屈曲疲労性のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れる樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物を得ることができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明について記述する。

20

【 0 0 1 2 】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)は、主として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(a1)と、主として脂肪族ポリエーテル単位からなる低融点重合体セグメント(a2)とを構成成分とするポリエステルブロック共重合体であり、高融点結晶性重合体セグメントは、主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなり、すなわち、主として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る。

【 0 0 1 3 】

前記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。本発明においては、前記芳香族ジカルボン酸を主として用いるが、この芳香族ジカルボン酸の一部を、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、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。さらに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。

30

40

【 0 0 1 4 】

ジカルボン酸成分として芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体は、好ましくはテレフタル酸、ジメチルテレフタレートであり、より好ましくはテレフタル酸である。

【 0 0 1 5 】

前記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-シクロヘキサジメタノール、1,4-ジシクロヘキサジメタノール、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

50

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も用い得る。

【0016】

これらのジカルボン酸、その誘導体、ジオール成分およびその誘導体は、2種以上併用してもよい。

10

【0017】

かかる高融点結晶性重合体セグメント(a1)の好ましい例は、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオールから誘導されるポリブチレンテレフタレート単位と、イソフタル酸またはジメチルイソフタレートと1,4-ブタンジオールから誘導されるポリブチレンイソフタレート単位からなるものが好ましく用いられる。高融点結晶性重合体セグメント(a1)共重合量は、通常、40~70重量%、好ましくは50~70重量%である。

【0018】

高融点結晶性重合体セグメント(a1)共重合量は、例えば、高融点結晶性重合体セグメント(a1)の構成成分がポリブチレンテレフタレート単位である場合、テレフタル酸、1,4-ブタンジオールの各質量%の合計とする。

20

【0019】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)で使用される低融点重合体セグメント(a2)は、主として脂肪族ポリエーテルからなる。

【0020】

かかる脂肪族ポリエーテルの具体例としては、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物、およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。これらのなかでも、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールおよび/またはポリ(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および/またはエチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体が好ましく用いられる。

30

【0021】

本発明に用いられる(A)熱可塑性ポリエステルエラストマの低融点重合体セグメント(a2)の共重合量は、通常、30~60重量%、好ましくは30~50重量%である。

【0022】

低融点結晶性重合体セグメント(a2)共重合量は、例えば、低融点結晶性重合体セグメント(a2)の構成成分がポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール単位である場合、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの質量%とする。

40

【0023】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマ(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溶融重縮合する方法、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溶融重縮合する方法などのいずれの方法をとってもよい。

【0024】

重縮合で得られた熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)は、次いで固相重縮合を行う。固相重縮合は、溶融重縮合後にペレット化した熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)が

50

融着しない温度で実施するが、通常は140 ~ 220 の温度範囲で行う。固相重縮合の前には、予備結晶化と乾燥工程を経ることが望ましい。また、固相重縮合は、高真空下または不活性気流下で実施する。高真空下の場合は、好ましくは665 Pa以下、さらに好ましくは133 Pa以下の減圧下で行う。不活性気流下の場合は、代表的には窒素気流下で行うことが好ましく、圧力は特に限定されないが大気圧が好ましい。反応容器としては、回転可能な真空乾燥機や、不活性ガスを流すことのできる塔式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0025】

熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)の配合量は、樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物に含有される熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)、ガラス繊維(B)、結晶核剤(C)の合計量に対して、80 ~ 92.99重量%である。

10

【0026】

本発明に用いられるガラス繊維(B)は、チョップドストランドタイプやロービングタイプのガラス繊維でありアミノシラン化合物やエポキシシラン化合物などのシランカップリング剤および/またはビスフェノールAジグリシジルエーテルやノボラック系エポキシ化合物などの一種以上のエポキシ化合物などを含有した集束剤で処理されたガラス繊維が好ましく用いられる。

【0027】

ガラス繊維(B)の平均繊維径は5 ~ 20 μmが好ましい。ガラス繊維(B)の平均繊維長に特に制限はないが、0.1 ~ 20 mmが好ましく、0.1 ~ 5 mmがより好ましい。

20

【0028】

ガラス繊維(B)の配合量は、樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ組成物に含有される熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)、ガラス繊維(B)、結晶核剤(C)の合計量に対して、7 ~ 19.99重量%である。

【0029】

本発明に用いられる結晶核剤(C)は、熔融加工時に未熔融であり、冷却過程において結晶の核となる得るものであれば、特に限定されないが、無機物であることが好ましく、中でも板状の充填材と粒状の充填材が好ましく使用される。板状の充填材の具体例としては、タルク、マイカ、ガラスフレークなどが挙げられ、粒状の充填材の具体例としては、炭酸カルシウム、クレー、硫酸バリウム、ガラスビーズなどが挙げられる。

30

【0030】

結晶核剤(C)の配合量は、樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ組成物に含有される熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)、ガラス繊維(B)、結晶核剤(C)の合計量に対して、0.01 ~ 5重量%である。

【0031】

また、本発明の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物には、さらにポリエステル樹脂(D)を添加することによりベルト強度を向上させることができる。

【0032】

本発明に用いられるポリエステル樹脂(D)とは、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸などから選ばれた少なくとも1種の酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコールなどから選ばれた少なくとも1種のジオール成分との重縮合によって得られるものであり、具体的にはポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリプロピレンテレフタレート(PPT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリヘキシレンテレフタレート(PHT)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチロールテレフタレートなどのほか、ポリエチレンイソフタレート・テレフタレート(PET/I)、ポリブチレン(テレフタレート・イソフタレート)(PET/I)などのような共重合ポリエステルなどを挙げることができる。

40

【0033】

これらポリエステル樹脂の中でもポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレ

50

ート、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレン(テレフタレート・イソフタレート)が好ましく、さらに好ましくはポリブチレンテレフタレートである。

【0034】

ポリエステル樹脂(D)の配合量は、樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物に対して、すなわち熱可塑性ポリエステルエラストマ(A)、ガラス繊維(B)、結晶核剤(C)およびポリエステル樹脂(D)の合計量に対して、5~30重量%であることが好ましい。

【0035】

また、本発明の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物には、目的を損なわない範囲で必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、難燃剤、離型剤、シリコンオイル等の添加剤を添加することができる。

10

【0036】

本発明の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ組成物は、ASTM D1238にしたがって、230、荷重2160gで測定したメルトフローレートが1.0g/10min以上、10.0g/10min未満である。上記のとおり、固相重縮合によって得られた、熱可塑性エラストマ(A)を用いることが重要である。メルトフローレートが1.0g/10min以上、10.0g/10min未満であることによって、常温下のみならず低温下においても樹脂強度と耐屈曲疲労性のバランスに優れた樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物およびそれらからなる樹脂ベルト成形体を提供することができる。

20

【0037】

本発明の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ組成物は、ASTM D790に従って測定した23における曲げ弾性率が900MPa以上であり、かつASTM D790に従って測定した-30における曲げ弾性率が2000MPa以下であることが好ましい。

【0038】

本発明の樹脂ベルト成形体は、本発明の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ組成物が成形されてなる。樹脂ベルト成形体は使用時に摺動動作が繰り返されることから、ベルト強度と耐屈曲疲労性が特に重要であり、本発明の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ組成物が好適に使用される

30

【実施例】

【0039】

以下に実施例によって本発明の効果を説明する。本発明は、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。なお、実施例中の%および部とは、ことわりのない場合すべて重量基準である。また、例中に示される物性は次の測定方法により測定したものである。

【0040】

[融点および結晶化温度]

ティー・エイ・インスツルメント社製DSC Q100を使用し、窒素雰囲気下、20/分の昇温速度で40から250まで加熱し、250で3分間保持した後10/分の降温速度で40まで冷却し、結晶化温度を測定した。

40

【0041】

更に10/分の昇温速度で250まで加熱した際の融解ピークの頂上温度を測定した。

【0042】

[メルトフローレート]

ASTM D1238にしたがって、230、荷重2160gで測定した。

【0043】

[引張破断強度、引張破断伸度]

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-10

50

00)を用いて、シリンダー温度240 と金型温度50 の成形条件で、JISK7113 2号ダンベル試験片を成形し、JISK7113(1995年版)に従って測定した。

【0044】

[曲げ弾性率]

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、シリンダー温度240 と金型温度50 の成形条件で作製した試験片を用いて、ASTM D790に従って23 および-30 の雰囲気下にて測定した。

【0045】

[屈曲疲労性(23、-30)]

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、シリンダー温度240 と金型温度50 の成形条件で成形した縦120×横75×厚み2mm厚角板から、縦50×横6×厚み2mmの短冊を切り出し、ディマツヤ屈曲疲労試験機を用いて23 および-30 の雰囲気下にて、チャック間距離30mmから20mmの間でストロークさせて破断に至るまでの屈曲回数を測定した。

【0046】

[アイゾット衝撃強さ(23、-30)]

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、シリンダー温度240 と金型温度50 の成形条件で作成した試験片を用いて、ASTM D256に従って23 および-30 の雰囲気下にて測定した。

【0047】

[押出成形性]

90 で3時間以上熱風乾燥したペレットを、単軸押出成形機を用いて、220~250 の温度条件で樹脂ベルトを成形した。ベルトの外観寸法を測定した。A:ベルト中央部の収縮0.5%以下、B:ベルト中央部の収縮1%以下のランクで評価した。

【0048】

[ポリエステルエラストマ(A-1)の製造]

高融点結晶性重合体セグメント(a1)としてテレフタル酸505部、および1,4-ブタンジオール251部、低融点重合体セグメント(a2)として数平均分子量約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ードフェノール系酸化防止剤)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分溶融重縮合を行わせた。得られたポリエステルエラスト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。

【0049】

ポリエステルエラストマのペレットを回転可能な反応容器に仕込み、系内の圧力を27Paの減圧とし、170から180 で48時間回転させながら加熱して固相重縮合を行った。得られたポリエステルエラストマ(A-1)のペレットのメルトフローレートは230、荷重2160gでの測定にて2g/10分であった。また、高融点結晶性重合体セグメント(a1)の重量%は65であり、低融点重合体セグメント(a2)の重量%は35であった。

【0050】

[ポリエステルエラストマ(A-2)の製造]

高融点結晶性重合体セグメント(a1)としてテレフタル酸420部、および1,4-ブタンジオール196部、低融点重合体セグメント(a2)として数平均分子量約1400のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール480部を、チタンテトラブトキシド0.

10

20

30

40

50

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ードフェノール系酸化防止剤)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分溶融重縮合を行わせた。得られたポリエステルエラスト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。

【0051】

ポリエステルエラストマのペレットを回転可能な反応容器に仕込み、系内の圧力を27Paの減圧とし、170から180で48時間回転させながら加熱して固相重縮合を行なった。得られたポリエステルエラストマ(A-2)のペレットのメルトフローレートは220、荷重2160gでの測定にて2g/10分であった。また、高融点結晶性重合体セグメント(a1)の重量%は52であり、低融点重合体セグメント(a2)の重量%は48であった。

10

【0052】

[ポリエステルエラストマ(A-3)の製造]

高融点結晶性重合体セグメント(a1)としてテレフタル酸593部、および1,4-ブタンジオール307部、低融点重合体セグメント(a2)として数平均分子量約1400のポリ(テトラメチレンオキサイド)グリコール229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ードフェノール系酸化防止剤)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分溶融重縮合を行わせた。得られたポリエステルエラストマ(A-3)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。高融点結晶性重合体セグメント(a1)の重量%は78であり、低融点重合体セグメント(a2)の重量%は22であった。

20

【0053】

[ポリエステルエラストマ(A-4)の製造]

ポリエステルエラストマ(A-3)のペレットを回転可能な反応容器に仕込み、系内の圧力を27Paの減圧とし、170から180で48時間回転させながら加熱して固相重縮合を行なった。得られたポリエステルエラストマ(A-4)のペレットのメルトフローレートは240、荷重2160gでの測定にて2g/10分であった。

30

【0054】

[ポリエステルエラストマ(A-5)の製造]

高融点結晶性重合体セグメント(a1)としてテレフタル酸505部、および1,4-ブタンジオール251部、低融点重合体セグメント(a2)として数平均分子量約1400のポリ(テトラメチレンオキサイド)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ードフェノール系酸化防止剤)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分溶融重縮合を行わせた。得られたポリエステルエラストマ(A-5)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。高融点結晶性重合体セグメント(a1)の重量%は65であり、低融点重合体セグメント(a2)の重量%は35であった。

40

【0055】

50

[ガラス繊維 (B)]

日東紡績社製チョップドストランド状のガラス繊維 C S 3 J 9 4 8 を使用した。繊維径約 1 0 μ m。

【 0 0 5 6 】

[結晶核材 (C)]

竹原化学工業 (株) 製ハイトロン (含水珪酸マグネシウム) を使用した。平均粒子径は 4 μ m。

【 0 0 5 7 】

[ポリエステル樹脂 (D)]

ポリブチレンテレフタレート (P B T) 樹脂であるトレコン 1 1 0 0 S (東レ社製) を使用した。

10

【 0 0 5 8 】

[実施例 1 ~ 4]

直径 4 5 m m のスクリーを有する 2 軸押出機を用いて、参考例で示したポリエステルエラストマ (A - 1)、(A - 2) および必要に応じて結晶核材 (C)、ポリエステル樹脂 (D) を表 1 に示した配合組成で混合し、元込め部から添加した。また、元込め部とベント部の途中にサイドフィダーを設置してガラス繊維 (B) を上記と同じく表 1 に示す添加量で添加した。加熱温度は 2 5 0 、スクリー回転 1 5 0 r p m の押出条件で熔融混合を行い、ストランド状に吐出し、冷却バスを通し、ストランドカッターによりペレット化した樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物を得た。

20

【 0 0 5 9 】

得られたペレットを 8 0 で 5 時間乾燥後、シリンダー温度 2 3 0 ~ 2 5 0 、金型温度 5 0 の条件下で射出成形し、引張破断強度、引張破断伸度、曲げ弾性率、耐屈曲疲労試験、アイゾット衝撃強さ試験用の試験片を得た。得られた試験片を用いて樹脂ベルト成形体の代わりとして各種試験を実施した。試験結果は表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

30

40

50

【表 1】

表1	固相重合		単位	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
	(a1) 重量%	(a2) 重量%		85.9	64.9	79.9	86.5	—	—	—	
熱可塑性	A-1	35	組成物に 対する 重量%	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリエステル	A-2	48	A~Cの 合計量に 対する 重量%	—	—	—	—	79.9	—	60.9	81.2
エラストマ	B		組成物に対する重量%	14	10	20	13.3	20	20	14	18.7
ガラス繊維	C			0.1	0.1	0.1	0.13	0.1	0.1	0.1	0.13
結晶核材	D			—	25	—	—	—	—	—	25
ポリエステル樹脂				—	25	—	—	—	—	—	25
融点			°C	210	220	206	220	206	206	221	221
結晶化温度			°C	190	193	188	193	188	188	191	191
メルトフローレート(230°C)			g/10min	3	4	3	4	3	3	3	3
引張破断強度			MPa	46	44	45	44	45	45	46	46
引張破断伸度			%	20	19	22	19	22	22	23	23
曲げ弾性率(23°C)			MPa	1,250	1,180	1,200	1,180	1,200	1,200	1,175	1,175
曲げ弾性率(-30°C)			MPa	1,750	1,780	1,680	1,780	1,680	1,680	1,675	1,675
耐屈曲疲労性[破断回数](23°C)			回	300,000	250,000	300,000	250,000	300,000	300,000	250,000	250,000
耐屈曲疲労性[破断回数](-30°C)			回	11,000	10,000	14,000	10,000	14,000	14,000	16,000	16,000
アイゾット衝撃強さ(23°C)			J/m	40	37	45	37	45	45	42	42
アイゾット衝撃強さ(-30°C)			J/m	18	16	20	16	20	20	19	19
押出成形性			—	A	A	B	A	B	B	B	B

10

20

30

40

【0061】

表1の結果から明らかのように、実施例1~4に示した樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物から得られた樹脂ベルト成形体は、常温下において高い樹脂強度と優れた耐屈曲疲労性、耐衝撃性を示した。さらに、-30において柔軟性を維持し、また-30下において耐屈曲疲労性、耐衝撃性に優れる結果となった。

【0062】

[比較例1~5]

直径45mmのスクリーを有する2軸押出機を用いて、参考例で示したポリエステルエラストマ(A-3)、(A-4)、(A-5)、および必要に応じて結晶核材(C)、ポ

50

リエステル樹脂（D）を表2に示した配合組成で混合し、元込め部から添加した。また、元込め部とベント部の途中にサイドフィダーを設置してガラス繊維（B）を上記と同じく表2に示す添加量で添加した。加熱温度は250℃、スクリュウ回転150rpmの押出条件で熔融混合を行い、ストランド状に吐出し、冷却バスを通し、ストランドカッターによりペレット化した熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物を得た。

【0063】

得られたペレットを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、引張破断強度、引張破断伸度、曲げ弾性率、耐屈曲疲労試験、アイゾット衝撃強さ試験用の試験片を得た。得られた試験片を用いて樹脂ベルト成形体の代わりとして各種試験を実施した。試験結果は表2に示す。

10

【0064】

20

30

40

50

【表 2】

表2	樹脂	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	固相重縮合		
								(a1)重量%	(a2)重量%	重量%
	熱可塑性 ポリエステル エラストマ	A~Cの 合計量に 対する 重量%	89.9	69.9	-	-	-	78	22	なし
	ガラス繊維	組成物に 対する 重量%	10	10	10	10	10	78	22	あり
			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	65	35
	結晶核材	組成物に対する重量%	-	20	-	20	-			
	ポリエステル樹脂	組成物に対する重量%	-	20	-	20	-			
	融点	°C	220	221	220	221	221			
	結晶化温度	°C	197	197	197	197	193			
	メルトフローレート (230°C)	g/10min	13	12	3	2	15			
	引張破断強度	MPa	43	45	43	45	45			
	引張破断伸び	%	18	16	18	16	20			
	曲げ弾性率 (23°C)	MPa	1,150	1,190	1,150	1,200	1,160			
	曲げ弾性率 (-30°C)	MPa	2,410	2,400	2,400	2,450	1,780			
	耐屈曲疲労性[破断回数](23°C)	回	150,000	130,000	300,000	250,000	120,000			
	耐屈曲疲労性[破断回数](-30°C)	回	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000	<1,000			
	アイゾット衝撃強さ(23°C)	J/m	16	16	18	16	14			
	アイゾット衝撃強さ(-30°C)	J/m	7	6	5	6	4			
	押出成形性	-	B	B	A	A	B			

【0065】

表2の結果から明らかなように、本発明の条件を満たさない比較例1～5の熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物から得られた樹脂ベルト成形体は、本発明の樹脂ベルト材料用熱可塑性ポリエステルエラストマ樹脂組成物から得られた樹脂ベルト成形体に比較して、-30℃下における柔軟性、23℃下、-30℃下における耐屈曲疲労性のいずれかが劣っている。比較例1、2では-30℃下での柔軟性および23℃、-30℃下での耐屈曲疲労性が不十分であり、比較例3、4では23℃下での耐屈曲疲労性は良好なものの、-30℃下での柔軟性および-30℃下での耐屈曲疲労性に劣る結果となった。また、比較例5では-30℃下での柔軟性は良好なものの、23℃、-30℃下での耐屈曲疲労

10

20

30

40

50

性に劣る結果となった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2017 - 172794 (JP, A)

特開 2011 - 6519 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 67/02

C08K 7/14

C08K 3/01

C08G 63/672

F16G 1/14