



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105899586 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201480072354.5

(22)申请日 2014.12.05

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105899586 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(30)优先权数据  
2013-253036 2013.12.06 JP  
2014-025249 2014.02.13 JP  
2014-068102 2014.03.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.07.05

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/082224 2014.12.05

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/083819 JA 2015.06.11

(73)专利权人 三井化学株式会社  
地址 日本东京都

(72)发明人 江端洋树 榎本龙弥 鹭尾功  
影山文雄 武石敦 石井雄二  
天野晶规

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243  
代理人 金鲜英 涂琪顺

(51)Int.Cl.  
C08J 3/24(2006.01)  
C08L 23/16(2006.01)  
C08L 23/26(2006.01)  
C08L 61/06(2006.01)  
C08L 77/06(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101175791 A,2008.05.07,  
CN 1906246 A,2007.01.31,  
CN 101939376 A,2011.01.05,

审查员 李凌

权利要求书2页 说明书29页 附图1页

(54)发明名称

聚酰胺系热塑性弹性体组合物及其成型品

(57)摘要

本发明涉及聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],其中橡胶组合物[X]与酚树脂系交联剂[IV]被动态交联着,该橡胶组合物[X]含有:对苯二甲酸结构单元30~100摩尔%,熔点220~290℃的聚酰胺[I];包含乙烯、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃、非共轭多烯的结构单元的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II];以及包含0.3~5.0质量%的官能团结构单元的烯烃系聚合物[III]([I]~[IV]合计100质量%)。

1. 一种聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],其中橡胶组合物[X]与酚树脂系交联剂[IV]被动态交联着,所述橡胶组合物[X]含有:

聚酰胺[I],其在全部二羧酸结构单元中具有30~100摩尔%的来源于对苯二甲酸的结构单元,且通过差示扫描量热测定DSC求出的熔点 $T_m$ 为220~290℃,

乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物橡胶[II],其包含来源于乙烯[a]、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔[b]、1分子内具有1个以上碳-碳双键的非共轭多烯[c]的结构单元,以及

烯炔系聚合物[III],其在分子中包含0.3~5.0质量%的官能团结构单元。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],所述聚酰胺[I]进一步包含来源于作为二羧酸成分的间苯二甲酸的结构单元,包含来源于作为二胺成分的碳原子数4~15的脂肪族二胺的结构单元。

3. 根据权利要求2所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],所述聚酰胺[I]的来源于间苯二甲酸的结构单元/来源于对苯二甲酸的结构单元的摩尔比为65/35~50/50。

4. 根据权利要求1所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],所述聚酰胺[I]所包含的全部二胺成分中的40~100摩尔%为来源于1,6-己二胺的结构单元。

5. 根据权利要求1所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],所述烯炔系聚合物[III]的官能团结构单元包含选自羧酸基、酯基、醚基、醛基和酮基所组成的组中的官能团。

6. 根据权利要求1所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],所述烯炔系聚合物[III]的官能团结构单元为马来酸酐结构单元。

7. 一种聚酰胺系热塑性弹性体组合物,其以聚酰胺[I]为基体成分,分散于该基体成分的分散成分为由乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物橡胶[II]和烯炔系聚合物[III]构成的粒子,所述聚酰胺[I]在全部二羧酸结构单元中具有30~100摩尔%的来源于对苯二甲酸的结构单元,且通过差示扫描量热测定DSC求出的熔点 $T_m$ 为220~290℃,所述乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物橡胶[II]包含来源于乙烯[a]、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔[b]、1分子内具有1个以上碳-碳双键的非共轭多烯[c]的结构单元,所述烯炔系聚合物[III]在分子中包含0.3~5.0质量%的官能团结构单元,

所述聚酰胺系热塑性弹性体组合物满足下述(1):

(1) 对所述分散成分的粒径为5 $\mu$ m以上的所述粒子的截面积进行计测,并且解析而得的所述面积的累计截面积相对于截面积整体的比例为10%以下。

8. 一种聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1],其中橡胶组合物[X]与酚树脂系交联剂[IV]1~10质量%被动态交联着,所述橡胶组合物[X]含有:

聚酰胺[I]10~60质量%,所述聚酰胺[I]在全部二羧酸结构单元中具有30~100摩尔%的来源于对苯二甲酸的结构单元,且通过差示扫描量热测定DSC求出的熔点 $T_m$ 为220~290℃,

乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物橡胶[II]30~86质量%,所述乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物橡胶[II]包含来源于乙烯[a]、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔[b]、1分子内具有1个以上碳-碳双键的非共轭多烯[c]的结构单元,以及

烯炔系聚合物[III]3~30质量%,所述烯炔系聚合物[III]在分子中包含0.3~5.0质量%的官能团结构单元,

其中,将[I]、[II]、[III]和[IV]的合计量设为100质量%。

9. 根据权利要求8所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1], 所述橡胶组合物[X]中, 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]与烯烃系聚合物[III]的质量比[II]/[III]为95/5~60/40。

10. 根据权利要求8所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1], 聚酰胺[I]的分子链的末端基的10%以上被封端剂封闭, 其分子链的末端氨基量为0.1~100mmol/kg。

11. 一种成型品, 其是由权利要求8所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1]获得的。

12. 一种聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2], 其中橡胶组合物[X]与酚树脂系交联剂[IV]0.3~5.0质量%被动态交联着, 所述橡胶组合物[X]含有:

聚酰胺[I]30~87.7质量%, 所述聚酰胺[I]在全部二羧酸结构单元中具有30~100摩尔%的来源于对苯二甲酸的结构单元, 且通过差示扫描量热测定DSC求出的熔点 $T_m$ 为220~290°C,

乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]10~45质量%, 所述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]包含来源于乙烯[a]、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃[b]、1分子内具有1个以上碳-碳双键的非共轭多烯[c]的结构单元, 以及

烯烃系聚合物[III]2~20质量%, 所述烯烃系聚合物[III]在分子中包含0.3~5.0质量%的官能团结构单元,

其中, 将[I]、[II]、[III]和[IV]的合计量设为100质量%。

13. 一种产业用管, 其至少具有包含权利要求12所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]的层。

14. 根据权利要求13所述的产业用管, 其为汽车配管用管、气压管、液压管、喷漆管或医疗用管。

15. 根据权利要求13所述的产业用管, 外径为2mm~50mm, 壁厚为0.2mm~10mm。

16. 根据权利要求13~15的任一项所述的产业用管, 其进一步包含由选自由氟树脂、高密度聚乙烯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂(PBN)、脂肪族聚酰胺树脂、芳香族聚酰胺树脂、含有间二甲苯基的聚酰胺树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(EVOH)和聚苯硫醚树脂(PPS)所组成的组中的至少1种树脂形成的层。

17. 一种聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z], 其特征在于, 包含: 聚酰胺[Z1]10~35质量%, 所述聚酰胺[Z1]的通过差示扫描量热测定DSC而求出的熔点 $T_m$ 为210~270°C, 且通过DSC而求出的熔化热 $\Delta H$ 为45~80mJ/mg; 以及聚酰胺系树脂组合物[Z2]65~90质量%, 其中将[Z1]和[Z2]的合计量设为100质量%,

所述聚酰胺系树脂组合物[Z2]为权利要求12所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]。

18. 一种成型品, 其是由权利要求17所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]通过注射成型或吹塑成型来获得的。

19. 一种汽车用等速万向节防尘罩, 其包含权利要求17所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]。

## 聚酰胺系热塑性弹性体组合物及其成型品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶弹性和成型性优异的聚酰胺系热塑性弹性体组合物及其成型品。

[0002] 此外,本发明涉及兼有良好的高温弹性保持率、耐油性、成型性的聚酰胺系热塑性弹性体组合物、以及由该组合物通过注射成型或吹塑成型而获得的成型品(例如汽车用等速万向节防尘罩)。

[0003] 进一步,本发明涉及聚酰胺系热塑性弹性体组合物、以及至少具有包含该组合物的层的产业用管,该聚酰胺系热塑性弹性体组合物是用于产业用管的树脂组合物,柔软性、耐冲击性、燃料、溶剂的透过防止性、耐膨润性优异。

### 背景技术

[0004] 热塑性弹性体为能够再循环的橡胶材料,近年来积极地进行了研究。此外,在常温下与硫化橡胶同样地显示橡胶弹性,但在高温下基体相增塑而流动因此能够与热塑性树脂同样地操作。进一步,与硫化橡胶相比能够节省能量并且提高生产性。根据这样的特性,主要在汽车、建材、体育用品、医疗器具部件、工业部件等各领域中需求扩大。

[0005] 此外,热塑性弹性体与硫化橡胶不同,具有不需要硫化工序,能够用通常的热塑性树脂的成型机进行加工这样的优点。特别是,聚酯系热塑性弹性体的耐久性、耐油性、耐热性优异,而且因为高弹性模量所以能够实现构件的薄壁化,良好地符合轻量化、低成本化的需求,因此作为耐油橡胶代替材料而进行了积极地研究。

[0006] 作为需要耐油性、阻气性的用途中的热塑性弹性体,主要使用包含聚酯、聚酰胺等通过缩聚反应而合成的结晶性树脂作为硬链段的嵌段共聚物。已知例如,硬链段由聚酯形成、软链段由聚醚形成的聚酯系弹性体;硬链段由聚酰胺形成、软链段由聚醚形成的聚酰胺系弹性体等。然而,这些热塑性弹性体缺乏柔软性,橡胶弹性也不充分,此外无法避免在硬链段中混合存在软链段,因此具有耐热性低这样的缺陷。因此,能够应用的用途有限。

[0007] 作为改良柔软性的方法,有增多聚合物中的软链段的含量的方法。然而,如果软链段的含量多,则有耐油性恶化并且耐热性进一步降低,进而阻气性显著受损的倾向。此外,作为其它方法,还已知有添加由有机化合物构成的增塑剂的方法。然而,聚酯系弹性体和聚酰胺系弹性体是结晶性树脂,难以与增塑剂溶合(不怎么吸收),因此其增塑效果小。此外,制品的使用中也有时发生增塑剂的渗出现象。例如,在使制品与油连续长期接触的情况下,有时增塑剂在油中溶出,柔软性降低。进一步,制品放置在高温下的情况下,也有时增塑剂挥发,发生同样的不良状况。

[0008] 专利文献1和专利文献2中,为了解决这样的课题,公开了在聚酯系弹性体、聚酰胺系弹性体等树脂中添加核壳型橡胶粒子而改良了柔软性和压缩永久应变性的热塑性弹性体组合物。

[0009] 专利文献3中,作为在维持了优异的耐油性的状态下保持充分的柔软性,改良了高温的压缩永久应变的热塑性弹性体,公开了包含聚酰胺、以及选自由丙烯酸类橡胶、腈橡胶和聚醚橡胶所组成的组中的橡胶的动态交联型热塑性弹性体。

[0010] 专利文献4中,作为具有良好的耐油性,耐化学性和阻气性优异的热塑性弹性体,公开了包含芳香族聚酰胺和加聚系嵌段共聚物的动态交联型热塑性弹性体。

[0011] 可是,在汽车部件、机械部件等各种领域中进行了用途开发的聚酯系热塑性弹性体,耐久性、耐油性、耐热性优异,而且因为是高弹性模量所以能够实现构件的薄壁化,良好地符合轻量化、低成本化的需求,因此作为耐油橡胶代替材料而进行了积极地研究。

[0012] 例如,作为具有波纹形状的树脂制柔性防尘罩类的材料,从比较便宜且具有适度的柔软性,蠕变特性优异的方面考虑,主要使用了氯丁橡胶材料。然而近年来,根据能够简化制造工序,耐热性优异,进而作为防尘罩材的耐久寿命长这样的优点,正在推进对聚酯系热塑性弹性体的替代(专利文献5)。

[0013] 此外,以尼龙6、尼龙66等为代表的聚酰胺由于成型加工性、机械物性、耐化学性等物性优异,因此作为汽车用、产业材料用、衣料用、电气电子用、工业用等各种领域的部件材料而广泛使用。

[0014] 例如,以往的产业用管中金属制管是主流,但近年来为了减轻重量而进行了树脂化。特别是柔软性优异的尼龙11、尼龙12,以汽车用燃料配管等管、软管成型品为代表,被大量使用起来。然而,使用了尼龙11、尼龙12的成型品,虽然韧性、耐化学性、柔软性优异,但对燃料、醇类的透过防止性不充分。因此,对近年来的围绕汽车的燃料气体蒸发控制的应对变得困难起来。进一步,为了管的柔软化而添加的丁基苯磺酰胺(BBSA)等增塑剂也有时提取到燃料中,从而导致管内堵塞、或管本身的柔软性降低。

[0015] 因此专利文献6中,提出了由脂肪族聚酰胺构成外侧层,在内侧层层叠了9T尼龙的多层管。通过该多层管,改良了耐化学性、燃料气体的透过防止性。

[0016] 专利文献7中,提出了在外侧层中使用在10T10.10尼龙中添加了耐冲击性改性剂(聚烯烃系弹性体)的组合物,在内侧层中使用了特定的氟化聚合物作为阻挡层的多层结构体。

[0017] 专利文献8中,作为气体的透过防止性优异的脂肪族聚酰胺,提出了使用了草酸的聚酰胺62。该聚酰胺的燃料的透过防止性、管的成型性优异。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1:日本特开平8-231770号公报

[0021] 专利文献2:日本特开2011-148887号公报

[0022] 专利文献3:国际公开第2006/003973号

[0023] 专利文献4:日本特开2004-217698号公报

[0024] 专利文献5:日本特开2001-173672号公报

[0025] 专利文献6:国际公开第2005/102694号

[0026] 专利文献7:日本特开2012-224085号公报

[0027] 专利文献8:日本特开2013-95802号公报

## 发明内容

[0028] 发明所要解决的课题

[0029] 然而,可知专利文献1~4所记载的热塑性弹性体各自的特定特性不充分。

[0030] 例如,专利文献1和专利文献2所记载的组合物,柔软性未被充分地改良,而且组合物的成型性(流动性)也有问题。进一步,难以使组合物中的橡胶成分充分地分散,因此在进行了挤出成型、吹塑成型的情况下,有成型品的表面外观差的倾向。

[0031] 专利文献3所记载的组合物,成型性差,耐压缩永久应变性也不能说是充分的。此外,由于需要特殊的橡胶材料和交联剂,因此通用性低。

[0032] 专利文献4所记载的组合物,由于使用的芳香族聚酰胺的熔点高达317℃,因此动态交联的工序中的反应控制困难。此外,由于组合物的成型温度高,因此挤出成型、吹塑成型困难。进一步,由专利文献4的实施例和比较例可知,由于交联而硬度(橡胶硬度)上升,柔软性的控制困难,难以说通过动态交联而附加了充分的柔软性。

[0033] 然而,聚酯系热塑性弹性体如果在高温下使用则伴随柔软化而弹性模量降低,因此有高温弹性保持率低这样的课题。此外,也有在高温下由于水解而制品的机械强度特别显著地降低这样的课题。

[0034] 另一方面,对于防尘罩类的材料进一步要求耐热性。其主要原因可以认为是,例如发动机的规格变更(增压系统、排气再循环系统的导入)、伴随着燃耗提高的车体构成的设计变化(车辆底盘的设置等)。而且,对于高温弹性保持率低、耐水解性差的聚酯系热塑性弹性体,状况是逐渐难以进一步满足耐热性的要求。

[0035] 与以往的材料同样地,专利文献6的多层管的9T尼龙极其硬(弹性模量高),因此需要添加增塑剂、弹性体。其结果是,增塑剂的提取、燃料气体的透过防止性的问题没有被消除。

[0036] 专利文献7的多层结构体在外侧层兼有充分的柔软性(挠性)和耐氯化锌性。然而,作为内侧的阻挡层(氟化聚合物层)的树脂性能不充分,与以往的材料同样地,需要将阻挡层多层结构化。其结果是,多层结构体的柔软性不充分。

[0037] 专利文献8的脂肪族聚酰胺极其硬(弹性模量高),因此需要大量的增塑剂。其结果是,有增塑剂的提取的问题。

[0038] 本发明是为了解决以上的现有技术的课题而提出的。即,本发明的目的是提供柔软性、耐压缩永久应变性、伸长率等橡胶弹性优异,而且挤出成型性等成型性也优异的聚酰胺系热塑性弹性体组合物及其成型品。

[0039] 此外,本发明的目的是提供兼有良好的高温弹性保持率、耐油性、成型性的聚酰胺系热塑性弹性体组合物及其成型品。

[0040] 进一步,本发明的目的是提供产业用管所要求的各性能,即,即使不使用大量的增塑剂也具有充分的柔软性、耐冲击性,而且燃料、溶剂的透过防止性、耐膨润性优异的树脂组合物、以及使用了该树脂组合物的产业用管。

[0041] 用于解决课题的手段

[0042] 本发明包含以下的(1)~(19)的方案。

[0043] (1)一种聚酰胺系热塑性弹性体[Y],其中橡胶组合物[X]与酚树脂系交联剂[IV]被动态交联着,所述橡胶组合物[X]含有:

[0044] 聚酰胺[I],其在全部二羧酸结构单元中具有30~100摩尔%的来源于对苯二甲酸的结构单元,且通过差示扫描量热测定(DSC)求出的熔点(T<sub>m</sub>)为220~290℃,

[0045] 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II],其包含来源于乙烯[a]、碳原子数3~

20的 $\alpha$ -烯烃[b]、1分子内具有1个以上碳-碳双键的非共轭多烯[c]的结构单元,以及

[0046] 烯烃系聚合物[III],其在分子中包含0.3~5.0质量%的官能团结构单元。

[0047] (2)根据(1)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],上述聚酰胺[I]包含来源于作为二羧酸成分的间苯二甲酸的结构单元,包含来源于作为二胺成分的碳原子数4~15的脂肪族二胺的结构单元。

[0048] (3)根据(2)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],上述聚酰胺[I]的来源为间苯二甲酸的结构单元/来源于对苯二甲酸的结构单元的摩尔比 为65/35~50/50。

[0049] (4)根据(1)~(3)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],上述聚酰胺[I]所包含的全部二胺成分中的40~100摩尔%为来源于1,6-己二胺的结构单元。

[0050] (5)根据(1)~(4)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],上述烯烃系聚合物[III]的官能团结构单元包含选自由羧基、酯基、醚基、醛基和酮基所组成的组中的官能团。

[0051] (6)根据(5)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],上述烯烃系聚合物[III]的官能团结构单元为马来酸酐结构单元。

[0052] (7)一种聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y],其以上述聚酰胺[I]为基体成分,分散于该基体成分的分散成分为由上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]和上述烯烃系聚合物[III]构成的粒子,

[0053] 所述聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]满足下述(1):

[0054] (1)对上述分散成分的粒径为 $5\mu\text{m}$ 以上的上述粒子的截面积进行计测,并且解析而得的上述面积的累计截面积相对于截面积整体的比例为10%以下。

[0055] (8)一种聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1],其中橡胶组合物[X]与酚树脂系交联剂[IV]1~10质量%被动态交联着,所述橡胶组合物[X]含有:

[0056] 上述聚酰胺[I]10~60质量%,

[0057] 上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]30~86质量%,以及

[0058] 上述烯烃系聚合物[III]3~30质量%,

[0059] (其中,将[I]、[II]、[III]和[IV]的合计量设为100质量%)。

[0060] (9)根据(8)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1],上述橡胶组合物[X]中,乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]与烯烃系聚合物[III]的质量比([II]/[III])为95/5~60/40。

[0061] (10)根据(8)和(9)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1],聚酰胺[I]的分子链的末端基的10%以上被封端剂封闭,其分子链的末端氨基量为0.1~100mmol/kg。

[0062] (11)一种成型品,其是由(8)~(10)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1]获得的。

[0063] (12)一种聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2],其中橡胶组合物[X]与酚树脂系交联剂[IV]0.3~5.0质量%被动态交联着,所述橡胶组合物[X]含有:

[0064] 上述聚酰胺[I]30~87.7质量%,

[0065] 上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]10~45质量%,以及

[0066] 上述烯烃系聚合物[III]2~20质量%

[0067] (其中,将[I]、[II]、[III]和[IV]的合计量设为100质量%)。

[0068] (13)一种产业用管,其至少具有包含(12)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]的层。

[0069] (14)根据(13)所述的产业用管,其为汽车配管用管、气压管、液压管、喷漆管或医疗用管。

[0070] (15)根据(13)和(14)所述的产业用管,外径为2mm~50mm,壁厚为0.2mm~10mm。

[0071] (16)根据(13)~(15)所述的产业用管,其进一步包含由选自自由氟树脂、高密度聚乙烯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂(PBN)、脂肪族聚酰胺树脂、芳香族聚酰胺树脂、含有间二甲苯基的聚酰胺树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(EVOH)和聚苯硫醚树脂(PPS)所组成的组中的至少1种树脂形成的层。

[0072] (17)一种聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z],其特征在于,包含:聚酰胺[Z1]10~35质量%,所述聚酰胺[Z1]的通过差示扫描量热测定(DSC)而求出的熔点(T<sub>m</sub>)为210~270℃,且通过DSC而求出的熔化热(ΔH)为45~80mJ/mg;以及聚酰胺系树脂组合物[Z2]65~90质量%(其中将[Z1]和[Z2]的合计量设为100质量%),

[0073] 上述聚酰胺系树脂组合物[Z2]为(12)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]。

[0074] (18)一种成型品,其是由(17)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]通过注射成型或吹塑成型来获得的。

[0075] (19)一种汽车用等速万向节防尘罩,其包含(17)所述的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]。

[0076] 发明的效果

[0077] 根据本发明,可以提供柔软性、耐压缩永久应变性、伸长率等橡胶弹性优异,而且挤出成型性等成型性也优异的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]、[Y1]、[Y2]和[Z]及其成型品。

## 附图说明

[0078] 图1是将挤出成型而得的试验片的透射显微镜照片像进行二值化处理而得的图像例。

## 具体实施方式

[0079] <聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]>

[0080] 本发明所使用的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]是含有以下说明的成分[I]、[II]和[III]的橡胶组合物[X]与交联剂[IV]被动态交联着的组合物。

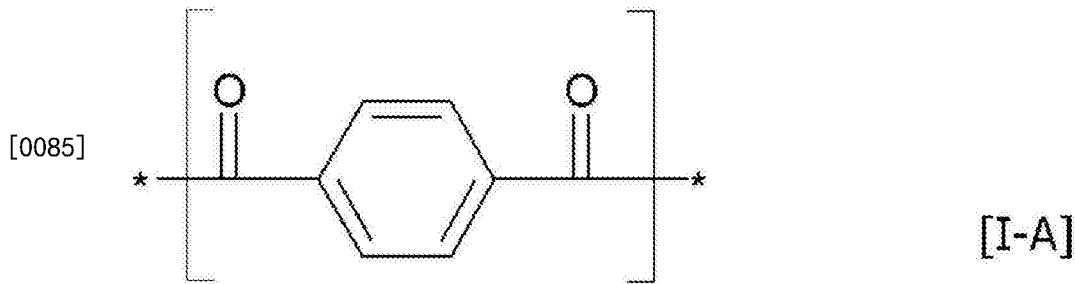
[0081] <聚酰胺[I]>

[0082] 本发明所使用的聚酰胺[I]是在全部二羧酸结构单元中具有30~100摩尔%的来源于对苯二甲酸的结构单元,且通过差示扫描量热测定(DSC)而求出的熔点(T<sub>m</sub>)为220~290℃的聚酰胺。

[0083] 所谓来源于对苯二甲酸的结构单元,是下述式[I-A]所示的单元。

[0084] [化1]





[0086] 聚酰胺[I]是通过二羧酸成分与二胺成分的缩聚反应而获得的,在其分子中包含二羧酸结构单元和二胺结构单元。而且,聚酰胺[I]的分子中的全部二羧酸结构单元100摩尔%中,来源于对苯二甲酸的结构单元的比例为30~100摩尔%,优选为40~100摩尔%,更优选为50~100摩尔%。通过聚酰胺[I]包含来源于对苯二甲酸的结构单元,从而其结晶性提高,耐热性等物性提高。另外,聚酰胺[I]优选为具有部分脂肪族骨架的半芳香族聚酰胺。

[0087] 作为构成聚酰胺[I]的二羧酸成分,可以与对苯二甲酸一起并用对苯二甲酸以外的芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸。

[0088] 作为对苯二甲酸以外的芳香族二羧酸,可举出例如,间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,4-亚苯基二氧基二乙酸、1,3-亚苯基二氧基二乙酸、联苯酸、二苯基甲烷-4,4'-二甲酸、二苯基砵-4,4'-二甲酸、4,4'-联苯二甲酸。它们也可以2种以上并用。其中,从提高熔融张力的方面考虑,优选为间苯二甲酸。来源于对苯二甲酸以外的芳香族二羧酸(间苯二甲酸等)的结构单元的含量,在全部二羧酸结构单元中,优选为0~50摩尔%,更优选为0~40摩尔%。

[0089] 作为脂肪族二羧酸,优选为例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等碳原子数4~12的脂肪族二羧酸。它们也可以2种以上并用。其中,从成本和力学特性的方面考虑特别优选为己二酸。来源于脂肪族二羧酸的结构单元的含量,在全部二羧酸结构单元中,优选为0~50摩尔%,更优选为0~40摩尔%。

[0090] 作为构成聚酰胺[I]的二胺成分,优选为脂肪族二胺。脂肪族二胺的碳原子数优选为4~12,更优选为6~9。作为脂肪族二胺的具体例,可举出1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷等直链脂肪族二胺;2-甲基-1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,6-二氨基己烷、2-甲基-1,7-二氨基庚烷、2-甲基-1,8-二氨基辛烷、2-甲基-1,9-二氨基壬烷、2-甲基-1,10-二氨基癸烷、2-甲基-1,11-二氨基十一烷等具有侧链的链状脂肪族二胺。它们也可以2种以上并用。其中,优选为1,6-二氨基己烷(=1,6-己二胺)。

[0091] 此外,作为构成聚酰胺[I]的成分,可以使用分子内兼有胺和羧酸的氨基羧酸。作为氨基羧酸的具体例,可举出4-氨基丁酸、5-氨基戊酸、6-氨基己酸、7-氨基庚酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸等直链状氨基羧酸。它们也可以2种以上并用。其中,优选为11-氨基十一烷酸和12-氨基十二烷酸。

[0092] 聚酰胺[I]可以按照以往公知的方法来制造。例如,只要使包含对苯二甲酸的二羧酸成分与二胺成分在溶液中进行缩聚反应即可。

[0093] 聚酰胺[I]优选其至少一部分的分子链的末端基被封端剂封闭。特别是,从熔融稳定性、耐热性、耐水解性的方面考虑,被封端剂封闭的末端基的比例优选为10%以上,更优选为40%以上,特别优选为60%以上,最优选为75%以上。此外,其分子链的末端氨基量优

选为0.1~100mmol/kg,更优选为0.1~30mmol/kg。

[0094] 作为封端剂,只要是与聚酰胺末端的氨基或羧基具有反应性的单官能性的化合物就没有特别限制,但从反应性和封闭末端的稳定性等方面考虑,优选为单羧酸或单胺,从操作的容易性等方面考虑,更优选为单羧酸。此外,也可以使用酸酐单异氰酸酯、单酰卤、单酯类、单醇类等。

[0095] 作为封端剂使用的单羧酸只要具有与氨基的反应性就没有特别限制。作为其具体例,可举出乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、新戊酸、异丁酸等脂肪族单羧酸;环己烷甲酸等脂环式单羧酸;苯甲酸、苯乙酸、 $\alpha$ -萘甲酸、 $\beta$ -萘甲酸、甲基萘甲酸、苯基乙酸等芳香族单羧酸。它们也可以2种以上并用。其中,从反应性、封闭末端的稳定性、价格等方面考虑,进一步优选为乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、苯甲酸。

[0096] 作为封端剂使用的单胺只要具有与羧基的反应性就没有特别限制。作为其具体例,可举出甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺等脂肪族单胺;环己胺、二环己胺等脂环式单胺;苯胺、甲苯胺、二苯胺、萘胺等芳香族单胺。它们也可以2种以上并用。其中,从反应性、沸点、封闭末端的稳定性和价格等方面考虑,更优选为丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、环己胺、苯胺。

[0097] 制造聚酰胺[I]时使用的封端剂的使用量,优选由最终获得的聚酰胺的相对粘度和末端基的封闭率确定。具体的使用量虽然根据所使用的封端剂的反应性、沸点、反应装置、反应条件等而变化,但通常,相对于作为原料的二羧酸与二胺的总摩尔数在0.3~10摩尔%的范围内使用。

[0098] 聚酰胺[I]的通过差示扫描量热测定(DSC)而求出的熔点( $T_m$ )为220~290 $^{\circ}\text{C}$ ,优选为230~280 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为240~280 $^{\circ}\text{C}$ 。通过使聚酰胺[I]具有这样的熔点( $T_m$ ),从而表现优异的成型性。该熔点( $T_m$ )在以下条件下测定。首先,加热聚酰胺[I]并暂时在320 $^{\circ}\text{C}$ 保持5分钟,接着以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的速度降温直到23 $^{\circ}\text{C}$ ,然后以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的速度升温。将此时的基于熔化的吸热峰设为聚酰胺[I]的熔点( $T_m$ )。

[0099] 聚酰胺[I]的通过DSC而求出的熔化热( $\Delta H$ )为10~44mJ/mg,优选为15~40mJ/mg,更优选为20~40mJ/mg。

[0100] 聚酰胺[I]的熔体流动速率( $T+10^{\circ}\text{C}$ , 2.16kg)优选为1~300g/10分钟,更优选为5~250g/10分钟。该熔体流动速率是依照ASTM D1238procedure B而测定出的值。这里的T是指通过差示扫描量热测定(DSC)而求出的熔化结束温度(T)。所谓熔化结束温度(T),是指在与熔点的测定同样的DSC中,基于熔化的吸热消失时的温度。具体而言,在DSC中观察到的吸热峰回到基线时的温度。

[0101] 聚酰胺[I]的特性粘度 $[\eta]$ 优选为0.5~1.6dl/g,更优选为0.6~1.4dl/g,特别优选为0.6~1.4dl/g。如果特性粘度 $[\eta]$ 在上述范围内,则可以提高树脂组合物的成型时的流动性,并且所得的成型物的机械特性也变好。该特性粘度 $[\eta]$ 是在温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、96.5%硫酸中测定得到的值。

[0102] <乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物橡胶[II]>

[0103] 本发明所使用的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物橡胶[II]是包含来源于乙烯[a]、碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯炔[b]、能够通过金属茂系催化剂进行聚合的1分子内具有1个以

上碳-碳双键的非共轭多烯[c]的结构单元的共聚物橡胶。

[0104] (碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃[b])

[0105] 作为构成共聚物橡胶[II]的碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃[b]的具体例,可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-二十碳烯。其中,优选为丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等碳原子数3~8的 $\alpha$ -烯烃。共聚物橡胶[II]可以包含2种以上来源于 $\alpha$ -烯烃[b]的结构单元。以上的 $\alpha$ -烯烃[b],原料成本比较便宜且共聚性优异,并且赋予共聚物橡胶[II]优异的机械性质和良好的柔软性,因此优选。

[0106] (非共轭多烯[c])

[0107] 作为构成共聚物橡胶[II]的能够通过金属茂系催化剂进行聚合的1分子内具有1个以上碳-碳双键的非共轭多烯[c],可以使用例如,脂肪族多烯、脂环族多烯。

[0108] 作为脂肪族多烯的具体例,可举出1,4-己二烯、1,5-庚二烯、1,6-辛二烯、1,7-壬二烯、1,8-癸二烯、1,12-十四碳二烯、3-甲基-1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、4-乙基-1,4-己二烯、3,3-二甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-庚二烯、5-乙基-1,4-庚二烯、5-甲基-1,5-庚二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、5-乙基-1,5-庚二烯、4-甲基-1,4-辛二烯、5-甲基-1,4-辛二烯、4-乙基-1,4-辛二烯、5-乙基-1,4-辛二烯、5-甲基-1,5-辛二烯、6-甲基-1,5-辛二烯、5-乙基-1,5-辛二烯、6-乙基-1,5-辛二烯、6-甲基-1,6-辛二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、6-乙基-1,6-辛二烯、6-丙基-1,6-辛二烯、6-丁基-1,6-辛二烯、4-甲基-1,4-壬二烯、5-甲基-1,4-壬二烯、4-乙基-1,4-壬二烯、5-乙基-1,4-壬二烯、5-甲基-1,5-壬二烯、6-甲基-1,5-壬二烯、5-乙基-1,5-壬二烯、6-乙基-1,5-壬二烯、6-甲基-1,6-壬二烯、7-甲基-1,6-壬二烯、6-乙基-1,6-壬二烯、7-乙基-1,6-壬二烯、7-甲基-1,7-壬二烯、8-甲基-1,7-壬二烯、7-乙基-1,7-壬二烯、5-甲基-1,4-癸二烯、5-乙基-1,4-癸二烯、5-甲基-1,5-癸二烯、6-甲基-1,5-癸二烯、5-乙基-1,5-癸二烯、6-乙基-1,5-癸二烯、6-甲基-1,6-癸二烯、6-乙基-1,6-癸二烯、7-甲基-1,6-癸二烯、7-乙基-1,6-癸二烯、7-甲基-1,7-癸二烯、8-甲基-1,7-癸二烯、7-乙基-1,7-癸二烯、8-乙基-1,7-癸二烯、8-甲基-1,8-癸二烯、9-甲基-1,8-癸二烯、8-乙基-1,8-癸二烯、6-甲基-1,6-十一碳二烯、9-甲基-1,8-十一碳二烯、以及1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等 $\alpha, \omega$ -二烯。它们也可以2种以上 并用。其中,优选为7-甲基-1,6-辛二烯。

[0109] 作为脂环族多烯的具体例,可举出5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚丙基-2-降冰片烯、5-亚丁基-2-降冰片烯、以及5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB);5-烯丙基-2-降冰片烯等5-烯基-2-降冰片烯;2,5-降冰片二烯、二环戊二烯(DCPD)、降冰片二烯、四环[4,4,0,1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]癸-3,8-二烯。其中,优选为5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。作为其它脂环族多烯,也可举出例如,2-甲基-2,5-降冰片二烯、2-乙基-2,5-降冰片二烯。共聚物橡胶[II]可以包含2种以上的来源于非共轭多烯[c]的结构单元。

[0110] 共聚物橡胶[II]可以通过例如日本特开2010-241897号公报记载的方法来合成。

[0111] 共聚物橡胶[II]的全部结构单元100质量%中,来源于乙烯[a]的结构单元的比例优选为50~89质量%,更优选为55~83质量%。来源于碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃[b]的结构单元的比例优选为10~49质量%,更优选为15~43质量%。来源于非共轭多烯[c]的结构单元的比例优选为1~20质量%,更优选为2~15质量%。

[0112] 共聚物橡胶[II]的特性粘度 $[\eta]$ 优选为0.5~5.0dl/g,更优选为1.0~4.5dl/g,特别优选为1.5~4.0dl/g。该特性粘度 $[\eta]$ 是在温度135℃、十氢化萘中测定得到的值,可以通过依照ASTM D 1601进行测定来求出。

[0113] <烯烃系聚合物[III]>

[0114] 本发明所使用的烯烃系聚合物[III]是包含0.3~5.0质量%的官能团结构单元的烯烃系聚合物。作为该烯烃系聚合物[III],可举出例如,通过使具有官能团的化合物反应而在聚烯烃分子链中导入官能团而得的改性聚烯烃([III]-1)、通过将烯烃单体和具有官能团的单体共聚而获得的含有官能团的烯烃系共聚物([III]-2)。

[0115] 作为构成改性聚烯烃([III]-1)的聚烯烃的具体例,可举出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物,乙烯-丁烯共聚物。

[0116] 作为构成改性聚烯烃([III]-1)的具有官能团的化合物,可以使用例如,不饱和羧酸或其衍生物。作为不饱和羧酸或其衍生物的具体例,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、 $\alpha$ -乙基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、四氢邻苯二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸、内顺式-二环(2,2,1)庚-5-烯-2,3-二甲酸(纳迪克酸(商标))等不饱和羧酸和它们的酰卤、酰胺、酰亚胺、酸酐、酯等衍生物。其中,优选为不饱和二羧酸或其酸酐,更优选为马来酸、纳迪克酸(商标)或它们的酸酐,特别优选为马来酸酐。马来酸酐与改性前的聚烯烃的反应性比较高,不易发生马来酸酐彼此的聚合等,作为基本结构有稳定的倾向。因此,有获得稳定品质的改性聚烯烃([III]-1)等各种优点。

[0117] 作为改性聚烯烃([III]-1)的优选方案之一,有改性乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。该改性乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的密度优选为0.80~0.95g/cm<sup>3</sup>,更优选为0.85~0.90g/cm<sup>3</sup>。

[0118] 作为含有官能团的烯烃系共聚物([III]-2),可举出例如,乙烯与丙烯酸系单体、乙烯基单体等具有官能团的单体的共聚物。作为具体例,可举出乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物(Arkema公司制Orevac(注册商标)等)、乙烯-丙烯酸酯-官能性丙烯酸酯(例如丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物(Arkema公司制Lotader(注册商标)等)。

[0119] 烯烃系聚合物[III]的在135℃十氢化萘(十氢萘)溶液中测定得到的特性粘度 $[\eta]$ 优选为0.5~4.0dl/g,更优选为0.7~3.0dl/g,特别优选为0.8~2.5dl/g。如果 $[\eta]$ 为上述范围内,则可以以高水平兼有树脂组合物的韧性和熔融流动性。该特性粘度 $[\eta]$ 基于常规方法,如以下那样测定。将样品20mg溶解于十氢化萘15ml中,使用乌伯娄德粘度计,在135℃气氛下测定比粘度( $\eta_{sp}$ )。在该十氢化萘溶液中进一步加入十氢化萘5ml进行稀释后,进行同样的比粘度测定。将该稀释操作与粘度测定进一步重复2次,基于所得的测定结果,将浓度(:C)外推到零时的“ $\eta_{sp}/C$ ”值设为特性粘度 $[\eta]$ 。

[0120] 烯烃系聚合物[III]的官能团结构单元的含有率为0.3~5.0质量%,优选为0.4~4.0质量%。如果官能团结构单元过少,则有时聚酰胺[I]与乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]的分散性降低,挤出设计面显著恶化,并且引起机械强度的降低。另一方面,如果官能团结构单元过多,则发生与聚酰胺[I]的异常反应,凝胶化,因此熔融流动性降低,作为结果有时发生成型性的降低。

[0121] 该官能团结构单元的含有率是,具有官能团的化合物的质量相对于烯烃系聚合物[III]的仅仅不具有官能团的单体部分的聚合物的质量100质量%的比例(质量%)。

[0122] 烯烃系聚合物[III]的官能团结构单元的含有率,可以通过使改性前的烯烃系聚

合物与具有官能团的化合物进行反应时的加入比、 $^{13}\text{C}$ -NMR测定、 $^1\text{H}$ -NMR测定等公知手段来确定。作为具体的NMR测定条件,可以例示以下那样的条件。

[0123] 在 $^1\text{H}$ -NMR测定的情况下,使用日本电子(株)制ECX400型核磁共振装置,溶剂设为氘代邻二氯苯,试样浓度设为20mg/0.6mL,测定温度设为120℃,观测核设为 $^1\text{H}$ (400MHz),序列设为单脉冲,脉冲宽度设为5.12 $\mu\text{s}$ (45°脉冲)、重复时间设为7.0秒,累计次数设为500次以上。基准的化学位移将四甲基硅烷的氢设为0ppm,但例如通过将来源于氘代邻二氯苯的残存氢的峰设为7.10ppm而作为化学位移的基准值也可以获得同样的结果。来源于含有官能团的化合物的 $^1\text{H}$ 等的峰能够通过常规方法来归属。

[0124] 在 $^{13}\text{C}$ -NMR测定的情况下,测定装置使用日本电子(株)制ECP500型核磁共振装置,作为溶剂为邻二氯苯/氘代苯(80/20体积%)混合溶剂,测定温度为120℃,观测核为 $^{13}\text{C}$ (125MHz)、单脉冲质子解耦,45°脉冲,重复时间为5.5秒,累计次数为1万次以上,以27.50ppm作为化学位移的基准值。各种信号的归属可以基于常规方法来进行,基于信号强度的累计值来进行定量。

[0125] 作为简便地测定烯烃系聚合物[III]的官能团结构单元的含有率的方法,也有以下的方法。通过NMR测定来确定官能团含有率不同的聚合物的官能团含有率,进行确定了官能团含有率的聚合物的红外分光(IR)测定。制成红外分光(IR)光谱的特定峰的强度比与官能团含有率的标准曲线。基于标准曲线,确定任意的聚合物的官能团含有率。该方法与上述的NMR测定相比是简便的方法,但基本上需要根据基础树脂、官能团的种类来分别制成对应的标准曲线。基于这样的理由,该方法是优选用于例如商用工厂中的树脂生产中的工程管理等的方法。

[0126] 作为能够作为市售品获得的烯烃系聚合物[III],可举出例如三井化学(株)的Tafmer系列(马来酸酐改性乙烯-丙烯橡胶、马来酸酐改性乙烯-丁烯橡胶等)、Admer(马来酸酐改性聚丙烯、马来酸酐改性聚乙烯);(株)Kuraray的Kuraprene(马来酸酐改性异戊二烯橡胶、马来酸酐单甲酯改性异戊二烯橡胶)、septon(马来酸酐改性SEPS);三井Dupont Polychemical(株)的Nucrel(乙烯-甲基丙烯酸共聚物)、HPR(马来酸酐改性EEA、马来酸酐改性EVA);Chemtura公司的Royaltuf(马来酸酐改性EPDM);Kraton公司的Kraton FG(马来酸酐改性SEBS);JX日矿日石Energy(株)的日石聚丁烯(马来酸酐改性聚丁烯);Arkema公司的BONDINE(马来酸酐改性EEA);旭化成(株)的Tuftec M(马来酸酐改性SEBS);日本polyethylene(株)的Rexpearl ET(马来酸酐改性EEA);三菱化学(株)的MODIC(马来酸酐改性EVA、马来酸酐改性聚丙烯、马来酸酐改性聚乙烯);住友化学(株)的BONDFAST(E-GMA);LANXESS公司的Krynac(羧基改性腈橡胶);日本制纸(株)的auroren(马来酸酐改性EEA)等(以上,全部为商品名)。它们也可以2种以上并用。

[0127] <橡胶组合物[X]>

[0128] 本发明所使用的橡胶组合物[X]是含有以上说明的聚酰胺[I]、乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]和烯烃系聚合物[III]的组合物。

[0129] 橡胶组合物中,共聚物橡胶[II]与烯烃系聚合物[III]的质量比([II]/[III])优选为95/5~60/40,更优选为90/10~65/35,特别优选为90/10~70/30。

[0130] <交联剂[IV]>

[0131] 本发明所使用的交联剂[IV]是酚树脂系交联剂。此外,只要是能够与橡胶组合物

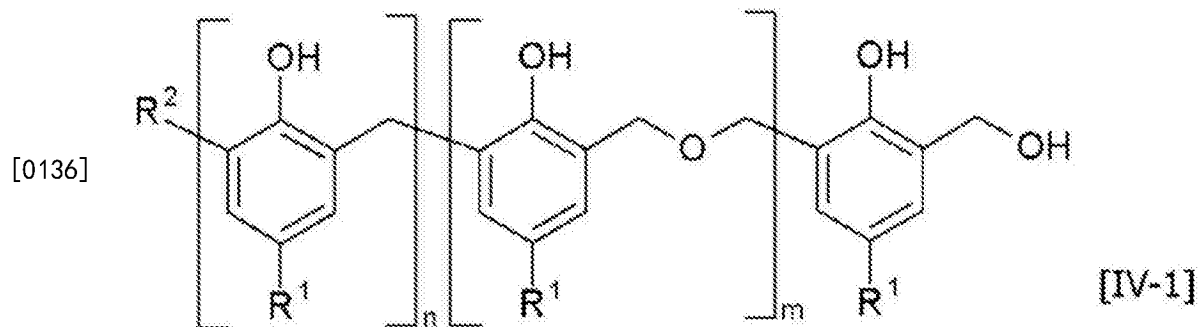
动态交联的交联剂,就可以在不损害本发明效果的范围内与酚树脂系交联剂组合使用,可以使用例如硫系交联剂。

[0132] 酚树脂系交联剂,代表性地为将烷基取代或未取代的苯酚在碱催化剂存在下与醛(优选为甲醛)缩合而获得的甲阶酚醛树脂。烷基取代苯酚的烷基优选为碳原子1~约10的烷基。进一步优选为在对位被具有1~约10的碳原子的烷基取代了的二羟甲基酚类或酚树脂。

[0133] 热塑性硫化橡胶的由酚树脂系交联剂引起的交联记载在例如美国专利第4311628号、美国专利第2972600号、美国专利第3287440号中。这些技术也可以在本发明中使用。

[0134] 作为优选的酚树脂系交联剂的例子,可举出下述式[IV-1]所示的化合物。

[0135] [化2]

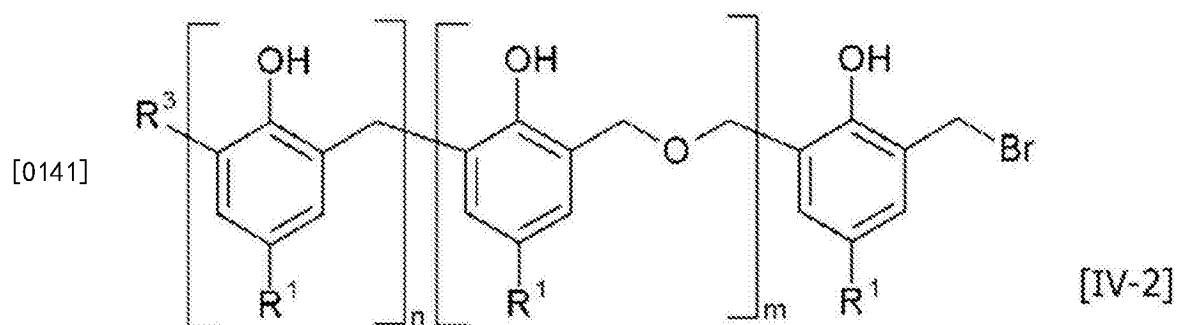


[0137] (式中n、m为0~20的整数,R<sup>1</sup>为烷基等有机基团,R<sup>2</sup>为-H或-CH<sub>2</sub>-OH。)

[0138] 在式[IV-1]中,n、m优选为0~15的整数,更优选为0~10的整数。R<sup>1</sup>优选为具有小于20的碳原子的有机基团,更优选为具有4~12的碳原子的有机基团。

[0139] 作为酚树脂系交联剂,可以使用例如烷基苯酚甲醛树脂、羟甲基化烷基苯酚树脂、卤代烷基苯酚树脂。其中,优选为卤代烷基苯酚树脂。所谓卤代烷基苯酚树脂,是分子链末端的羟基被溴等卤原子取代的烷基苯酚树脂,作为其例子可举出下述式[IV-2]所示的化合物。

[0140] [化3]



[0142] (式中n、m为0~20的整数,R<sup>1</sup>为烷基等有机基团,R<sup>3</sup>为-H或-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>-Br。)

[0143] 在式[IV-2]中,n、m优选为0~15的整数,更优选为0~10的整数。R<sup>1</sup>优选为具有小于20的碳原子的有机基团,更优选为具有4~12的碳原子的有机基团。

[0144] 以上说明的酚树脂系交联剂能够作为市售品获得。作为该市售品,可举出例如田冈化学工业(株)的Tackirol 201、Tackirol 250-I、Tackirol 250-III;SI Group公司的SP1045、SP1055、SP1056;昭和电工(株)的Shono1 CRM;荒川化学工业(株)的TAMANOL 531;

住友BAKELITE(株)公司的Sumilite Resin PR;群荣化学工业(株)的Resitop等(以上,全部为商品名)。它们也可以2种以上并用。其中,优选为田冈化学工业(株)的Tackirol 250-III(溴化烷基苯酚甲醛树脂)、SI Group公司的SP1055(溴化烷基苯酚甲醛树脂)。

[0145] 在交联剂[IV]为粉体状的交联剂的情况下,其平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ ,更优选为 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ ,特别优选为 $5\mu\text{m}\sim 0.5\text{mm}$ 。薄片状的固化剂优选通过喷射磨机、带有粉碎刀的粉碎机等粉碎机制成粉体状后使用。

[0146] 另外,在作为交联剂[IV]使用了有机过氧化物的情况下,适于本发明的弹性体组合物的熔融混炼温度比较高,因此对于有机过氧化物,分解速度变得过快。其结果是,橡胶成分([II]、[III])的交联反应剧烈进行,不能与聚酰胺[I]成分充分地混炼。此外,由于分散变得不充分,因此聚酰胺系热塑性弹性体组合物的物性显著地降低。

[0147] <聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]的动态交联>

[0148] 聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]是橡胶组合物与交联剂[IV]被动态交联着的树脂组合物。

[0149] 具体而言,通过使橡胶组合物[X]与交联剂[IV]以熔融流动状态(动态状态)交联,从而获得聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]。这样的动态交联反应通常通过将橡胶组合物[X]和交联剂[IV]供给到熔融混炼装置,加热到预定温度而进行熔融混炼来进行。

[0150] 作为熔融混炼装置的具体例,可举出双轴挤出机、单轴挤出机、捏合机、班伯里密炼机。其中,从剪切力、连续生产性的方面考虑优选为双轴挤出机。

[0151] 熔融混炼温度通常为 $200\sim 320^\circ\text{C}$ 。熔融混炼时间通常为 $0.5\sim 30$ 分钟。

[0152] 通过该动态交联,在聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]中形成动态交联体,作为其结果形成海岛结构。该海相(基体成分)由聚酰胺构成,成为表现热塑性的相。另一方面,岛相(分散成分)由交联橡胶成分构成,成为表现橡胶弹性的相。

[0153] 即,聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]以聚酰胺[I]作为基体成分,分散于该基体成分的分散成分为由共聚物橡胶[II]与烯烃系聚合物[III]构成的粒子,其满足下述(1)。

[0154] (1)对上述分散成分的粒径为 $5\mu\text{m}$ 以上的上述粒子的截面积进行计测,并且解析而得的上述面积的累计截面积相对于截面积整体的比例为10%以下。

[0155] 优选粒径 $5.0\mu\text{m}$ 以上的粒子的截面积的合计在总截面积中所占的比例为5.0%以下,进一步优选粒径 $5.0\mu\text{m}$ 以上的粒子的截面积的合计在总截面积中所占的比例为2.5%以下。极其优选上述范围的粒径 $5.0\mu\text{m}$ 以上的粒子的截面积的合计完全不存在的状况。

[0156] 上述分散成分的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $2.5\mu\text{m}$ 以下。

[0157] 通过使如上所述解析出的上述面积的累计截面积相对于截面积整体的比例为10%以下的范围,从而组合物整体的流动性均匀化,抑制伴随挤出时的脉动而在挤出模头的排出孔的边缘附着微量组合物的、所谓积料的生成,并且与金属内壁相接的部分和不相接的部分的流速(流动性)稳定化,妨碍金属内壁的树脂滞留(特别是橡胶分散成分),因此总体上显著地抑制积料的生成。

[0158] 本发明中的分散成分的粒径的控制通过例如配合的顺序、混炼温度、螺杆转速、螺杆排列来进行。

[0159] 为了是小粒子,优选在高剪切力下,并且抑制交联速度。具体而言,通过以在挤出

机的混炼部前半是低剪切、高分配混合,在混炼部后半为高剪切的方式组织螺杆排列来达成。即使适当地设计螺旋部分,从混炼部前半成为高温、高剪切那样的条件也发生交联橡胶成分的凝集,不满足累计截面积的比例为10%以下的要件。

[0160] 这样所得的片状或管状的成型体由下述组合物构成,所述组合物对本实施方式由共聚物橡胶[II]与烯炔系聚合物[III]构成的交联橡胶成分的粒子(分散相)/聚酰胺树脂(基体相)的形态进行控制,并且具有在基体相中微细地分散有聚酰胺系热塑性弹性体组合物的状态的相结构,因此作为其特性,具有积料抑制、耐压性、耐蠕变性能。

[0161] TEM测定

[0162] 将如上所述挤出成型了的各试验片的任意截面约 $45\mu\text{m}\times 75\mu\text{m}$ 以上的范围使用透射型电子显微镜(测定装置:株式会社日立high technology公司制H-7650)进行解析(放大到3000倍)。

[0163] 解析使用图像解析软件ImageJ进行二值化处理,进行了解析。确定出该图像中(图1),聚酰胺树脂(图1的与其它部分相比颜色为白色的部位,基体)、与包含来源于1分子内具有1个以上碳-碳双键的非共轭多烯[c]的结构单元的乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯共聚物橡胶[II]与烯炔系聚合物[III]的粒子的占有域。

[0164] 将每1个确定出的粒子的占有域通过图像解析,算出其面积。

[0165] 而且,求出与该面积相等的面积的正圆的直径,对各个占有域求出的值进行算术平均,将所得的值设为粒子的平均测定粒径。

[0166] 即,关于各粒子的粒径,求出各粒子的面积S,使用S,将 $(4S/\pi)^{0.5}$ 设为各粒子的粒径。

[0167] 另外,本实施方式中的平均粒径对 $0.5\mu\text{m}$ 以上的粒径进行测定。将 $0.5\mu\text{m}$ 以上的粒径的物质设为粒子群(A)。

[0168] 可以认为其理由是因为,小于 $0.5\mu\text{m}$ 的粒径的物质(设为粒子群(B))在全部粒子中所占的面积比率小于1%,也包含多个独立存在的外部添加剂的粒子群,没有对本实施方式的积料抑制、耐压性、耐蠕变的效果带来影响。

[0169] 实施方式例1:聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1]

[0170] 本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1]中,橡胶组合物[X]与酚树脂系交联剂[IV]1~10质量%被动态交联着,在上述聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]中的成分[I]、[II]、[III]和[IV]的合计100质量%中,含有上述聚酰胺[I]10~60质量%、上述乙烯- $\alpha$ -烯炔-非共轭多烯 共聚物橡胶[II]30~86质量%、和上述烯炔系聚合物[III]3~30质量%。

[0171] 聚酰胺[I]的比例为10~60质量%,优选为15~50质量%,更优选为20~45质量%。共聚物橡胶[II]的比例为30~86质量%,优选为33~80质量%,更优选为33~70质量%。烯炔系聚合物[III]的比例为3~30质量%,优选为5~20质量%,更优选为5~15质量%。交联剂[IV]的比例为1~10质量%,优选为1~8质量%,更优选为2~6质量%。

[0172] 本发明的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1]中,除了以上说明的成分以外,在不损害本发明的目的的范围内,可以根据需要添加各种添加成分。作为添加成分,可举出例如,交联助剂、增塑剂、无机填充材、润滑剂、光稳定剂、颜料、阻燃剂、抗静电剂、硅油、防粘连剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等。



[0173] <成型品>

[0174] 本实施方式例的成型品是由聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1]获得的成型品。其用途没有特别限定。例如,作为汽车部件、建材部件、体育用品、医疗器具部件、工业部件等各种用途的成型品是非常有用的。

[0175] 实施方式例2:聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]

[0176] 本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]中,橡胶组合物[X]与酚树脂系交联剂[IV]0.3~5.0质量%被动态交联着,在上述聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]中的成分[I]、[II]、[III]和[IV]的合计100质量%中,含有上述聚酰胺[I]30~87.7质量%、上述乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭多烯共聚物橡胶[II]10~45质量%、和上述烯烃系聚合物[III]2~20质量%。

[0177] 聚酰胺[I]的比例为30~87.7质量%,优选为40~86质量%,更优选为45~85质量%。共聚物橡胶[II]的比例为10~45质量%,优选为11~43质量%,更优选为11~42质量%。烯烃系聚合物[III]的比例为2~20质量%,优选为3~15质量%,更优选为3~12质量%。交联剂[IV]的比例为0.3~5.0质量%,优选为0.5~4.0质量%,更优选为1.0~4.0质量%。

[0178] 本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]中,除了以上说明的成分以外,在不损害本发明的目的的范围内,可以根据需要添加各种添加成分。作为添加成分,可举出例如,交联助剂、无机填充材、润滑剂、光稳定剂、颜料、阻燃剂、抗静电剂、防粘连剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等。

[0179] 另外,本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]中,优选不添加丁基苯磺酰胺(BBSA)等增塑剂,或增塑剂的添加量为少量。具体而言,增塑剂相对于树脂100质量份的添加量优选为0~5质量份,更优选为0~3质量份。

[0180] <产业用管>

[0181] 本发明的产业用管是至少具有包含本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]的层的产业用管。所谓产业用管,意味着特别是使用于产业设备的管。作为具体例,可举出车辆(例如汽车)、气压液压设备、涂装设备、医疗设备等产业设备所需的流通流体(燃料、溶剂、药品、气体等)的管。特别是,在车辆配管用管(例如燃料系管、吸气系管、冷却系管)、气压管、液压管、喷漆管、医疗用管(例如导管)等的用途中非常有用。

[0182] 产业用管的外径优选为2mm~50mm,更优选为6mm~30mm。壁厚优选为0.2mm~10mm,更优选为0.5~7mm。

[0183] 产业用管可以是单层管,也可以是2层管、3层管等多层管。单层管是仅由至少包含本实施方式例涉及的热塑性弹性体组合物[Y2]的一种组合物构成的管。多层管是例如由本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]的层与其以外的1层以上的层(其它层)的层叠结构构成的管。本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]的层由于兼有充分的阻挡性和柔软性,因此不需要以往的阻挡层那样的多层结构化,在制造成本方面是非常有利的。

[0184] 构成多层管的其它层的材料,只要根据需要适当确定即可。作为其材料,可举出例如,选自由氟树脂、高密度聚乙烯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂(PBN)、脂肪族聚酰胺树脂、芳香族聚酰胺树脂、含有间二甲苯基的聚酰胺树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物

(EVOH) 和聚苯硫醚树脂 (PPS) 所组成的组中的至少1种树脂。此外,为了提高各层间的粘接性可以设置粘接层。

[0185] 作为氟树脂的具体例,可举出聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚氟乙烯 (PVF)。此外,也可以是如聚氯氟乙烯 (PCTFE) 那样一部分包含氯的树脂、与乙烯等的共聚物。

[0186] <实施方式例3:聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]>

[0187] 本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]包含下述的聚酰胺[Z1]和聚酰胺系树脂组合物[Z2]。本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]中,聚酰胺[Z1]作为高结晶成分起作用,聚酰胺系树脂组合物[Z2]作为柔软成分起作用。

[0188] <聚酰胺[Z1]>

[0189] 本实施方式例所使用的聚酰胺[Z1]是通过差示扫描量热测定 (DSC) 而求出的熔点 ( $T_m$ ) 为210~270°C,通过DSC而求出的熔化热 ( $\Delta H$ ) 为45~80mJ/mg的聚酰胺。

[0190] 作为聚酰胺[Z1]的具体例,可举出聚己酰胺(尼龙6)、聚己二酰丁二胺(尼龙46)、聚己二酰己二胺(尼龙66)、聚己二酰十一烷二胺(尼龙116)、聚己二酰间苯二甲胺(尼龙MXD6)、聚己二酰对苯二甲胺(尼龙PXD6)、聚癸二酰丁二胺(尼龙410)、聚癸二酰己二胺(尼龙610)、聚己二酰癸二胺(尼龙106)、聚癸二酰癸二胺(尼龙1010)、聚十二烷二酰己二胺(尼龙612)、聚十二烷二酰癸二胺(尼龙1012)、聚间苯二甲酰己二胺(尼龙6I)、聚对苯二甲酰丁二胺(尼龙4T)、聚对苯二甲酰戊二胺(尼龙5T)、聚-2-甲基对苯二甲酰戊二胺(尼龙M-5T)、聚对苯二甲酰己二胺(尼龙6T)、聚六氢对苯二甲酰己二胺(尼龙6T(H))、聚对苯二甲酰壬二胺(尼龙9T)、聚对苯二甲酰十一烷二胺(尼龙11T)、聚对苯二甲酰十二烷二胺(尼龙12T)、聚双(3-甲基-4-氨基己基)甲烷对苯二甲酰胺(尼龙PACMT)、聚双(3-甲基-4-氨基己基)甲烷间苯二甲酰胺(尼龙PACMI)、聚双(3-甲基-4-氨基己基)甲烷十二烷酰胺(尼龙PACM12)、聚双(3-甲基-4-氨基己基)甲烷十四烷酰胺(尼龙PACM14)。从加工性、低吸水性、耐冲击性方面考虑,特别优选为聚对苯二甲酰十二烷二胺(尼龙12T)、聚癸二酰癸二胺(尼龙1010)、聚十二烷二酰癸二胺(尼龙1012)。

[0191] 聚酰胺[Z1]的通过差示扫描量热测定 (DSC) 而求出的熔点 ( $T_m$ ) 为210~270°C,优选为215~265°C,更优选为220~260°C。通过使聚酰胺[Z1]具有这样的熔点 ( $T_m$ ),从而表现优异的耐热性。该熔点 ( $T_m$ ) 在以下的条件下测定。首先,加热聚酰胺[Z1]并暂时在320°C保持5分钟,接着以10°C/分钟的速度降温直到23°C,然后以10°C/分钟的速度升温。将此时的基于熔化的吸热峰设为聚酰胺的熔点 ( $T_m$ )。

[0192] 聚酰胺[Z1]的通过DSC而求出的熔化热 ( $\Delta H$ ) 为45~80mJ/mg,优选为45~75mJ/mg,更优选为50~70mJ/mg。聚酰胺[Z1]具有这样的熔化热时,聚酰胺[Z1]具有适度的结晶度,由此,表现优异的高温刚性。该熔化热 ( $\Delta H$ ) 在以下条件下测定。首先,加热聚酰胺[Z1]并暂时在320°C保持5分钟,接着以10°C/分钟的速度降温直到23°C,然后以10°C/分钟的速度升温。由此时的基于熔化的吸热峰的累计值算出熔化热。

[0193] 本实施方式例涉及的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z],是包含以上说明的聚酰胺[Z1]和作为聚酰胺系树脂组合物[Z2]的上述聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]的组合物。在聚酰胺系热塑性弹性体组合物中的成分[Z1]和[Z2]的合计100质量%中,聚酰胺[Z1]的比例为10~35质量%,优选为15~35质量%,更优选为15~30质量%。聚酰胺系树脂组合

物[Z2]的比例为65~90质量%，优选为65~85质量%，更优选为70~85质量%。

[0194] 本发明的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]，通过将聚酰胺[Z1]与聚酰胺系树脂组合物[Z2]（聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]）混合而获得。其混合方法没有特别限定，只要使用公知的装置混合即可。例如，可以使用先前举出的双轴挤出机、单轴挤出机、捏合机、班伯里密炼机等熔融混炼装置。

[0195] 本发明的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]中，除了以上说明的成分以外，在不损害本发明的目的范围内，可以根据需要添加各种添加成分。作为添加成分，可举出例如，交联助剂、增塑剂、无机填充材、润滑剂、光稳定剂、颜料、阻燃剂、抗静电剂、硅油、防粘连剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等。

[0196] 根据本实施方式，通过以特定比率配合特定的高结晶成分（聚酰胺[Z1]）与特定的柔软成分（聚酰胺系树脂组合物[Z2] = 聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]），从而可以提供兼有良好的高温弹性保持率、耐油性、成型性的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]及其成型品。

[0197] 表现该良好的特性的理由未必明确，但可以认为通过高结晶成分在组合物中微分散从而即使是高温范围也形成牢固且不熔化的区域，其作为模拟网络起作用，抑制高温范围下的弹性模量的降低并且树脂熔融时的粘度被适度地保持。而且，通过具有这样的特性，能够对成型材料良好地实施需要高温弹性保持率高的特定的成型方法（吹塑成型等）。因此，本实施方式例的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]，作为通过那样的成型方法制造的各种成型品例如汽车用等速万向节防尘罩等树脂制柔性防尘罩的材料是非常有用的。

[0198] <成型品>

[0199] 本实施方式例的成型品是由本实施方式例的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]通过注射成型或吹塑成型而获得的成型品。特别是，本实施方式例的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]由于兼有良好的高温弹性保持率、耐油性、成型性，因此能够在要求那样的物性的各种用途（例如汽车、电气制品）中广泛利用。作为本实施方式例的成型品的具体例，可举出等速万向节防尘罩等防尘罩部件、油封、垫圈、衬垫、防尘盖、阀、制动器、精密密封橡胶、挡风雨条等。其中，优选为包含本实施方式例的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]的汽车用等速万向节防尘罩。

[0200] 作为汽车用等速万向节防尘罩的制造方法，可以使用例如注射成型法、吹塑成型法（注坯吹塑成型法、压制吹塑成型法）等公知的方法。防尘罩的波纹形状没有特别限定，通常为2峰2谷~15峰15谷，优选为3峰3谷~8峰8谷。

[0201] 实施例

[0202] 以下，通过实施例进一步具体地说明本发明。

[0203] 首先，对使用的聚酰胺的制造例进行说明。

[0204] 聚酰胺[I-1]：(6T6I66=50/35/15)

[0205] 二羧酸成分=对苯二甲酸50质量%，间苯二甲酸35质量%，己二酸15质量%

[0206] 二胺成分=1,6-己二胺

[0207] 熔点(T<sub>m</sub>)=276℃

[0208] 被封端剂(苯甲酸)封闭的末端基的比例=79%

[0209] 分子链的末端氨基量=21mmol/kg

[0210] 该聚酰胺[I-1]如下那样操作来合成。将对苯二甲酸1986g (12.0摩尔)、1,6-己二胺2800g (24.1摩尔)、间苯二甲酸1390g (8.4摩尔)、己二酸524g (3.6摩尔)、苯甲酸36.5g (0.3摩尔)、次磷酸钠一水合物5.7g (相对于原料为0.08质量%) 和蒸馏水545g加入到容量13.6L的高压釜中,进行了氮气置换。从190℃开始搅拌,经3小时将内部温度升温直到250℃。此时,将高压釜的内压升压直到3.03MPa。直接继续反应1小时后,从设置在高压釜下部的喷射喷嘴进行大气放出而取出低缩合物。然后,冷却直到室温,用粉碎机粉碎直到1.5mm以下的粒径,在110℃干燥24小时。所得的低缩合物的水分为4100ppm,特性粘度 $[\eta]$ 为0.14dl/g。接下来,将该低缩合物加入到板式固相聚合装置中,氮气置换后,经约1小时30分钟而升温直到180℃。然后,反应1小时30分钟,降温直到室温。所得的聚酰胺的特性粘度 $[\eta]$ 为0.18dl/g。然后,利用螺杆直径30mm,L/D=36的双轴挤出机,以筒设定温度340℃,螺杆转速200rpm,5kg/h的树脂供给速度进行熔融聚合,获得了上述的聚酰胺[I-1]。

[0211] 聚酰胺[I-2]: (6T6I66=44/36/20)

[0212] 二羧酸成分=对苯二甲酸44质量%,间苯二甲酸36质量%,己二酸20质量%

[0213] 二胺成分=1,6-己二胺

[0214] 熔点(Tm)=264℃

[0215] 被封端剂(苯甲酸)封闭的末端基的比例=80%

[0216] 分子链的末端氨基量=19mmol/kg

[0217] 该聚酰胺[I-2]是,通过变更了对苯二甲酸、间苯二甲酸和己二酸的量,除此以外,与聚酰胺[I-1]同样地操作而获得的。

[0218] 聚酰胺[I-3]: (9T8T=50/50)

[0219] 二羧酸成分=对苯二甲酸,

[0220] 胺成分=1,9-壬二胺50质量%,2-甲基-1,8-辛二胺50质量%

[0221] 熔点(Tm)=265℃

[0222] 被封端剂(苯甲酸)封闭的末端基的比例76%

[0223] 分子链的末端氨基量=18mmol/kg

[0224] 该聚酰胺[I-3]是,通过将使用原料变更为对苯二甲酸3971g (23.9摩尔)、1,9-壬二胺1899g (12.0摩尔)、2-甲基-1,8-辛二胺1900g (12.1摩尔)、苯甲酸36.5g (0.3摩尔)、次磷酸钠一水合物5.7g (相对于原料为0.08质量%) 和蒸馏水530g,除此以外与聚酰胺[I-1]同样地操作而获得的。

[0225] 聚酰胺[I-4]: (10T)

[0226] 二羧酸成分=对苯二甲酸

[0227] 二胺成分=1,10-癸二胺

[0228] 氨基羧酸成分=11-氨基十一烷酸

[0229] 熔点(Tm)=260℃

[0230] 被封端剂(苯甲酸)封闭的末端基的比例=81%

[0231] 分子链的末端氨基量17mmol/kg

[0232] 该聚酰胺[I-4]是,通过将使用原料变更为对苯二甲酸2391g (14.4摩尔)、1,10-癸二胺2478g (14.4摩尔)、11-氨基十一烷酸1929g (9.6摩尔)、苯甲酸36.5g (0.3摩尔)、次磷酸钠一水合物5.7g (相对于原料为0.08重量%) 和蒸馏水530g,除此以外与聚酰胺[I-1]同样

地操作而获得的。

[0233] 聚酰胺[I-5]: (6T6I66=65/20/15)

[0234] 二羧酸成分=对苯二甲酸65质量%,间苯二甲酸20质量%,己二酸15质量%

[0235] 二胺成分=1,6-己二胺

[0236] 熔点(Tm)=295°C

[0237] 被封端剂封闭的末端基的比例=79%

[0238] 分子链的末端氨基量23mmol/kg

[0239] 该聚酰胺[I-5]是,通过变更了对苯二甲酸、间苯二甲酸和己二酸的量,除此以外与聚酰胺[I-1]同样地操作而获得的。

[0240] <例A:聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y1]>

[0241] <例A1>

[0242] 作为聚酰胺[I],准备了聚酰胺[I-1]。

[0243] 作为共聚物橡胶[II],准备了乙烯-丙烯-5-亚乙基-2-降冰片烯共聚物橡胶( $[\eta]=2.4\text{dl/g}$ ,乙烯含量65质量%,二烯含量4.6质量%)。

[0244] 作为烯烃系聚合物[III-1],准备了如下那样合成的改性聚烯烃(马来酸酐改性乙烯-1-丁烯共聚物,马来酸酐接枝改性量(官能团结构单元含有率)0.97质量%,在135°C十氢化萘溶液中测定得到的特性粘度 $[\eta]1.98\text{dl/g}$ )。

[0245] 首先,在充分地进行了氮气置换的玻璃制烧瓶中加入双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆0.63mg,进一步添加甲基铝氧烷的甲苯溶液(A1;0.13毫摩尔/升)1.57ml和甲苯2.43ml,从而获得了催化剂溶液。在充分地进行了氮气置换的内容积2升的不锈钢制高压釜中导入己烷912ml和1-丁烯320ml,将体系内的温度升温到80°C。接着,通过将三异丁基铝0.9毫摩尔和上述催化剂溶液2.0ml(作为Zr为0.0005毫摩尔)用乙烯压入,从而开始了聚合。通过连续地供给乙烯,从而将总压力保持于 $8.0\text{kg/cm}^2\text{-G}$ ,在80°C进行了30分钟聚合。将少量的乙醇导入到体系中使聚合停止后,吹除未反应的乙烯。将所得的溶液投入到大幅过剩的甲醇中,从而使白色固体析出。将该白色固体通过过滤来回收,在减压下干燥一晚,获得了白色固体状的乙烯-1-丁烯共聚物。该乙烯-1-丁烯共聚物的密度为 $0.862\text{g/cm}^3$ ,MFR(ASTM D1238标准,190°C,2160g荷重)为0.5g/10分钟,1-丁烯结构单元含有率为4摩尔%。在该乙烯-1-丁烯共聚物100质量份中,混合马来酸酐1.0质量份和过氧化物(日油(株)制,商品名PERHEXYNE 25B)0.04质量份,将所得的混合物用设定为230°C的单轴挤出机熔融接枝改性,从而获得了上述的马来酸酐改性乙烯-1-丁烯共聚物。

[0246] 作为交联剂[IV],准备了使薄片状的溴化烷基苯酚甲醛树脂(田冈化学工业(株)制,商品名Tackiro1 250-III)用亨舍尔混合机搅拌10秒而成为粉状的交联剂。

[0247] 然后,将该聚酰胺[I-1]40质量%、共聚物橡胶[II]45质量%、烯烃系聚合物[III-1]12质量%、交联剂[IV]3质量%和少量的交联助剂(HAKUSUI TECH(株)制,氧化锌2种)预混合,将其供给到双轴挤出机((株)日本制钢所制,TEX-30),以料筒温度280°C、螺杆转速300rpm进行熔融混炼。将从该双轴挤出机挤出的线料切断,获得了聚酰胺系热塑性弹性体组合物的颗粒。

[0248] 使用以上那样操作而获得的颗粒,实施了各物性的评价试验。将结果示于表1中。

[0249] <例A2~A12>

[0250] 将使用的聚酰胺[I]和烯烃系聚合物[III]的种类和各成分的配合比如表1所示那样变更,除此以外,与例A1同样地操作来制作颗粒,进行了评价。将结果示于表1中。烯烃系聚合物[III-2]、[III-3]如下所述。

[0251] [烯烃聚合物(III-2)]

[0252] 将对烯烃聚合物(III-1)的制造中的改性处理前的乙烯-1-丁烯共聚物进行改性时添加的马来酸酐的量变更为0.5重量份,除此以外与烯烃聚合物(A)同样地操作来调制。马来酸酐接枝改性量为0.50重量%。此外,在135℃十氢化萘溶液中测定得到的特性粘度[η]为1.79dl/g。

[0253] [烯烃聚合物(III-3)]

[0254] 直接使用烯烃聚合物(III-1)的制造中的改性处理前的乙烯-1-丁烯共聚物。

[0255] [表1]

[0256]

例	A1		A2		A3		A4		A5		A6		A7		A8		A9		A10		A11		A12	
	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)	种类	配合量(重量%)
聚酰胺[I]	III-1	219	III-2	264	III-2	264	III-2	264	III-3	263	III-4	260	III-2	264	III-5	263	III-2	264	III-2	264	III-3	263	III-2	264
熔点(℃)	46	50	40	40	30	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
烯烃系聚合物[III]	III-1	35	III-1	45	III-1	55	III-1	55	III-1	45	III-1	45	III-2	45	III-2	45	III-1	46	III-1	46	III-1	23	III-3	45
配合量(重量%)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
交联剂[IV]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
混合物中初始羧酸成分的比例(重量%)	57	47	57	57	67	67	67	67	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	35	35	35	35
100%模量(MPa)	6.1	8.5	5.8	4.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
断裂伸长率(MPa)	11	10.3	12.1	9.5	9.1	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
伸长率(%)	250	240	280	300	290	310	310	310	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
硬度计A硬度(Shore-A硬度(度))	65	49	83	72	64	63	63	63	64	64	63	63	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64
压缩永久变形(130℃×22h)(%)	50	59	55	49	46	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
挤出设计耐燃性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0257] 各例中的物性评价依照以下方法来实施。

[0258] [拉伸特性]

[0259] 使用50t压制机(280℃),将由热塑性弹性体组合物的颗粒调制的20cm×20cm×2mm的片样品作为试验片,依照JIS6251,在测定温度25度,拉伸速度500mm/分钟的条件下进行拉伸试验,测定100%拉伸模量(MPa)、断裂时的强度TB(MPa)和伸长率EB(%)。

[0260] [硬度计A硬度]

[0261] 将与上述拉伸物性测定的情况相同的片样品作为试验片,依照JIS6253,通过硬度计A硬度计,测定JIS A硬度。具体而言,将试验片重叠3片,对其施加1.0kg的荷重,荷重与试验片的加压面密合后读取1秒以内的标准硬度,将其设为Shore-A硬度(度)。

[0262] [压缩永久应变]

[0263] 将与上述拉伸物性测定的情况相同的片样品设为试验片,将该试验片重叠6片来调制块状样品,安装于压缩永久应变测定模具。以试验片的高度成为施加荷重前的高度的1/4的方式压缩,连模具一起放置在100℃的吉尔老化恒温箱中热处理22小时。接着,将试验片从模具中取出,放冷30分钟后,测定试验片的高度,由以下的计算式算出压缩永久应变(CS)(%)。

[0264] 压缩永久应变(CS)(%) =  $\{(t_0 - t_1) / (t_0 - t_2)\} \times 100$

[0265] t<sub>0</sub>: 试验片的试验前的高度。

[0266] t<sub>1</sub>: 将试验片热处理并放冷30分钟后的高度。

[0267] t<sub>2</sub>: 试验片的安装于测定模具的状态下的高度。

[0268] [挤出设计面状态]

[0269] 将热塑性弹性体组合物的颗粒使用L/D=30,螺杆直径50mm的单轴挤出机,在氮气气氛中在280℃挤出,以宽度1.5cm、厚度2mm的口模形状成型为预定的形状。通过以下的基准以3等级评价所得的平板试样(1.5cm宽度×2mm厚度×长度2m)的挤出设计面状态。

[0270] “A”: 显示平滑性优异,良好的外观。

[0271] “B”: 可见若干的凹凸,缺乏表面光泽。

[0272] “C”: 可见多个细的凹凸,缺乏平滑性。

[0273] <评价>

[0274] 例A1~A7中,可知100%模量(MPa)适度地低,伸长率(%)大,而且断裂强度(MPa)大,因此拉伸特性优异。此外可知由于Shore-A硬度为适度的值,因此柔软性也充分。进一步压缩永久应变也小。因此,例A1~A7中可以说获得了综合来说优异的橡胶弹性。而且,挤出成型性也良好。

[0275] 另一方面,例A8中,由于使用的聚酰胺[I-5]的熔点(T<sub>m</sub>)过高,因此不能挤出成型,不能测定各物性。例A9中,由于不使用交联剂[IV],因此伸长率(%)、断裂强度(MPa)小,压缩永久应变大,挤出成型性也差。例A10和A11中,由于聚酰胺[I]的量多,共聚物橡胶[II]的量少,因此伸长率(%)小,压缩永久应变大。例A12中,由于使用了未改性的烯烃系聚合物[III-3],因此伸长率(%)小,压缩永久应变大,进一步挤出设计面状态也恶化。

[0276] <例B: 聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y2]: 产业用管>

[0277] <例B1>

[0278] 与例A1同样地操作,将作为聚酰胺[I]的聚酰胺[I-1]、作为共聚物橡胶[II]的乙烯-丙烯-5-亚乙基-2-降冰片烯共聚物橡胶( $[\eta] = 2.4 \text{ dl/g}$ , 乙烯含量65质量%、二烯含量

4.6质量%)、作为烯烃系聚合物[III]的例A1中合成的改性聚烯烃(马来酸酐改性乙烯-1-丁烯共聚物[III-1],马来酸酐接枝改性量(官能团结构单元含有率)0.97质量%,在135℃十氢化萘溶液中测定得到的特性粘度 $[\eta]$ 1.98dl/g)、作为交联剂[IV]的薄片状的溴化烷基苯酚甲醛树脂(田冈化学工业(株)制,商品名Tackirol 250-III)用亨舍尔混合机搅拌10秒,准备制成了粉状物质。

[0279] 然后,将该聚酰胺[I-1]83质量%、共聚物橡胶[II]12质量%、烯烃系聚合物[III-1]3质量%、交联剂[IV]2质量%和少量的交联助剂(HAKUSUI TECH(株)制,氧化锌2种)预混合,将其供给到双轴挤出机((株)日本制钢所制,TEX-30),以料筒温度280℃、螺杆转速300rpm进行熔融混炼。将从该双轴挤出机挤出的线料切断,获得了聚酰胺系热塑性弹性体组合物的颗粒。

[0280] 使用以上那样操作而获得的颗粒,实施了上述各评价试验。将结果示于表2中。

[0281] 进一步,使用挤出成型机((株)日本制钢所制,螺杆直径30mm),在料筒温度250~340℃进行挤出成型而获得了外径1/2英寸、厚度1mm的单层管。使用这样获得的单层管,实施了上述的乙醇透过性的评价试验。将结果示于表2中。

[0282] <例B2~B10>

[0283] 将使用的聚酰胺[I]和烯烃系聚合物[III]的种类和各成分的配合比如表2所示那样变更,除此以外,与例B1同样地操作来制作颗粒,进行了评价。将结果示于表2中。

[0284] [表2]



[0285]

		例													
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10				
		I-1	I-2	I-2	I-3	I-2	I-5	I-2	I-2	I-3	I-2				
聚酰胺 II	种类	278	264	264	265	264	295	264	264	265	264				
	熔点(°C)	83	68	47	68	68	88	88	70	70	88				
共聚物 III	配合量(质量%)	12	24	40	24	24	24	24	24	24	24				
	配合量(质量%)	III-1	III-1	III-1	III-1	III-1	III-1	III-1	III-1	III-1	III-1				
熔体混合物 III	种类	3	6	10	6	6	6	6	6	6	6				
	配合量(质量%)	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2				
共聚物 IV	配合量(质量%)	15	30	50	30	30	30	15	30	30	30				
	配合物中的橡胶成分的比例(质量%)	1930	1130	400	760	1100	2200	1540	1150	1310	1310				
物性	弯曲弹性模量(MPa)	40.3	44.5	49.6	46.7	40.8	不可成型	20.3	18.5	19.1	16.2				
	拉伸伸长率(%)	71	44	20	35	42	76	56	42	25	25				
OE10 粉末透过系数	抗拉强度(MPa)	4.4	7.1	8.8	8.1	7.7	不可测定	7.3	39.1	88.1	35.1				
	15 质量变化率 (%)	3	13.5	15.9	14.7	14	不可测定	24.4	32.4	42.3	40.2				
苯乙烯的乙醇透过性	配合物中的橡胶成分的比例(质量%)	2.2	2.9	4.2	4.4	3.3	不可测定	4.1	13.2	1.9	16.1				
	配合物中的橡胶成分的比例(质量%)														

[0286] 各例中的物性评价按照以下方法来实施。

[0287] [弯曲弹性模量]

[0288] 使用注射成型机((株)Sodick Plustech制,装置名Tuparl TR40S3A),在料筒温度[熔化结束温度(T)+10]°C、模具温度40°C的条件下进行注射成型来制作厚度3mm的试验片,进一步将该试验片在温度23°C、氮气气氛下放置24小时。接着,对于该试验片在温度23°C、相对湿度50%的气氛下,使用弯曲试验机(NTESCO公司制,装置名AB5),在间距51mm、弯曲速度1.4mm/分钟的条件下进行弯曲试验,测定了弯曲弹性模量(MPa)。

[0289] [拉伸伸长率、抗拉强度]

[0290] 使用与上述的弯曲弹性模量测定的试验片相同的装置和成型条件,制作厚度3mm的ASTM-1(哑铃片)的试验片,在相同条件下放置24小时。接着,对于该试验片在相同温度和湿度条件下进行拉伸试验,测定了拉伸伸长率(%)和抗拉强度(MPa)。

[0291] [CE10燃料透过系数]

[0292] 使用热压机,在压制温度[熔化结束温度(T)+5]℃、压制压力3MPa的条件下进行压缩成型而制作厚度0.5mm的片,从该片切出直径100mm的圆盘状试验片。将该圆盘状试验片安装于装有作为模拟燃料的CE10(甲苯/异辛烷/乙醇=45/45/10体积%) 18mL的SUS制容器(容积20mL,开放部面积 $1.26 \times 10^{-3} \text{m}^2$ )的开放部,密闭而作为试验体。将该试验体加入到恒温装置(60℃)中,测定试验体的质量,在每单位时间的质量减少变为一定的时刻,通过下述式算出燃料透过系数( $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ )。

[0293] 燃料透过系数 =  $\{[\text{减少质量}(\text{g})] \times [\text{片厚}(\text{mm})]\} / \{[\text{开放部面积} 1.26 \times 10^{-3}(\text{m}^2)] \times [\text{测定间隔}(\text{天})]\}$

[0294] [M15质量变化率]

[0295] 使用与上述的弯曲弹性模量测定的试验片相同的装置和成型条件,制作长度35mm、宽度25mm、厚度0.5mm的试验片,进一步将该试验片在氮气气氛下、温度150℃放置1小时。将该试验片浸渍在加入到高压釜内的作为模拟燃料的M15(甲苯/异辛烷/甲醇=42.5/42.5/15体积%) 0.5L中,合上盖子。将高压釜用60℃的水槽加温,定期将试验片从高压釜取出并测定试验片的质量变化,继续浸渍直到试验片的质量变化消失(饱和状态)。由浸渍前的质量( $W_0$ )与饱和状态的质量( $W_1$ )的差通过下述式算出M15质量变化率(%)。

[0296]  $M15\text{质量变化率} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$

[0297] [单层管的乙醇透过性]

[0298] 将实施例和比较例中获得的单层管切割成长度30cm,盖严一侧的端部,在内部加入乙醇,盖严另一侧的端部,测定整体的重量。接着,将该管加入到60℃的烘箱中,测定24小时后的重量变化(g),通过该测定值对乙醇透过性( $\text{g}/24\text{hr}$ )进行了评价。

[0299] <评价>

[0300] 例B1~B5中,虽然不使用增塑剂,但是由各物性[弯曲弹性模量、拉伸伸长率、抗拉强度]的值可知具有充分的柔软性。此外,还可知由于M15质量变化率低,因此由燃料引起的膨润少,由于CE10燃料透过系数和乙醇透过性低,因此燃料、溶剂难以透过。因此,例B1~B5中,作为产业用管用树脂组合物可以说获得了具有综合来说优异的特性的树脂组合物。

[0301] 另一方面,例B6中,由于使用的聚酰胺[I-5]的熔点( $T_m$ )过高,因此不能挤出成型,不能测定各物性。例B7~B9中,由于不使用交联剂[IV],因此与对应的例子(即橡胶成分的比例和树脂的种类相同的例子)相比硬,M15质量变化率高,CE10燃料透过系数和乙醇透过性也高。例B10中,由于使用了未改性的烯烃系聚合物[III-3],因此与橡胶成分的比例相同的例B2、B4、B5相比,拉伸伸长率降低,M15质量变化率高,CE10燃料透过系数和乙醇透过性也高。

[0302] <例C>

[0303] 与例A1同样地操作,将作为聚酰胺[I]的聚酰胺[I-2]、作为共聚物橡胶[II]的乙烯-丙烯-5-亚乙基-2-降冰片烯共聚物橡胶( $[\eta] = 2.4 \text{dL/g}$ ,乙烯含量65质量%,二烯含量4.6质量%)、作为烯烃系聚合物[III]的例A1中合成的改性聚烯烃(马来酸酐改性乙烯-1-丁烯共聚物,马来酸酐接枝改性量(官能团结构单元含有率)0.97质量%,在135℃十氢化萘溶液中测定得到的特性粘度 $[\eta] 1.98 \text{dL/g}$ )、作为交联剂[IV]的薄片状的溴化烷基苯酚甲醛树脂(田冈化学工业(株)制,商品名Tackirol 250-III)用亨舍尔混合机搅拌10秒,准备

制成了粉状物质。

[0304] 然后,将该聚酰胺[I-2]47质量%、共聚物橡胶[II]40质量%、烯烃系聚合物[III]10质量%、交联剂[IV]3质量%和少量的交联助剂(HAKUSUI TECH(株)制,氧化锌2种)预混合,将其供给到双轴挤出机((株)日本制钢所制,TEX-30),在下述熔融条件(为基准熔融条件)下进行熔融混炼。将从该双轴挤出机挤出的线料切断,获得了聚酰胺系热塑性弹性体组合物的颗粒P1。

[0305] (基准熔融条件)

[0306] 1) 挤出机的料筒温度=280℃

[0307] 2) 挤出机筒内径D=32mm

[0308] 3) 螺杆转速N=350rpm

[0309] 将螺杆转速N或挤出机的料筒温度如表3所述那样变更,除此以外与颗粒P1同样地操作而获得了颗粒P2~P5。

[0310] 对这样制粒的弹性体组合物的各特性进行了评价。

[0311] 将其结果示于表3中。

[0312] (通过透射型电子显微镜(TEM)进行的膜的观察)

[0313] 将各颗粒的截面用切片机进行磨削,剪裁出膜截面的超薄切片后,暴露于四氧化钨的蒸气一定时间使一方选择性地染色。分别使用透射电子显微镜(TEM,株式会社日立high technology公司制H-7650),以3000倍率分别进行观察。由TEM像求出被染色的粒子(粒子群(A))的平均粒径、图像解析面积、粒径5 $\mu$ m以上的面积的合计,算出粒径5 $\mu$ m以上的粒子在解析面积中所占的比率。

[0314] [拉伸蠕变试验]

[0315] 将上述的弯曲弹性模量测定的试验片通过同样的方法由各颗粒制作试验片,冲裁成JIS K7162-1BA型的哑铃试验片。接着,对于该哑铃试验片在温度23℃、相对湿度50%的气氛下,使拉伸应力为15MPa进行30min的蠕变试验。此外,蠕变特性基于以下的评价基准进行了评价。

[0316] A:蠕变应变小于10%

[0317] B:蠕变应变为10%以上

[0318] C:蠕变应变断裂

[0319] [积料评价方法]

[0320] 使用安装有宽度15mm、厚度1mm的长方形模头的挤出成型机(Thermo-Plastics工业(株)制,螺杆直径20mm),在料筒温度290℃进行各颗粒的挤出成型,获得了片状的成型品。此时,确认了模头附近的积料的生成状况。

[0321] 另外,积料的发生状况基于以下的评价基准进行了评价。

[0322] A:片挤出开始后即使经过30分钟,1边长度也确认不到1mm以上大小的积料的发生。

[0323] B:片挤出开始后经过5分钟~30分钟后,1边长度确认到极微量的1mm以上大小的积料的发生。

[0324] C:片挤出开始后经过5分钟~30分钟后,1边长度确认到少量的1mm以上大小的积料的发生。

[0325] D:片挤出开始后,在5分钟以内在模孔周边整体发生1mm以上大小的积料。

[0326] [管耐压试验]

[0327] 将外径8mm、壁厚1mm的管状成型体切割成50cm长而得的管,在调整为40℃的水槽内进行了状态调节。然后,盖严一侧的端部,在另一侧的端部连接加压装置而进行了抽气。然后,以初始压力0.5MPa的试验应力进行3分钟加压,在不破损的情况下使压力以每次0.5MPa逐步上升,在该压力保持3分钟,连续地进行这样的测试,由管破损时的试验应力算出内压P(kg/cm<sup>2</sup>)。此外,耐压性基于以下的评价基准进行了评价。

[0328] A:破损时的内压P为10kg/cm<sup>2</sup>以上

[0329] B:破损时的内压P为5kg/cm<sup>2</sup>以上且小于10kg/cm<sup>2</sup>

[0330] C:破损时的内压P小于5kg/cm<sup>2</sup>

[0331] [表3]

[0332]

		颗粒				
		P1	P2	P3	P4	P5
螺杆转速	rpm	350	300	200	100	350
料筒温度	℃	280	280	280	280	310
平均粒径 粒子群 (A)	μm	1.54	2.04	2.62	4.52	1.84
图像解析面积	μm <sup>2</sup>	4072	4072	3675	4022	4048
粒径5 μm以上的面积的合计	μm <sup>2</sup>	0	70.9	279	2360	973
上述粒径5 μm以上的粒子在解析面积中所占的比率	%	0.00	1.74	7.59	58.68	24.03
评价	拉伸蠕变	A	A	B	B	A
	积料	A	A	B	C	C
	管耐压性	A	A	B	B	A

[0333] <评价>

[0334] 对于分散成分(粒子群(A))的粒径为5μm以上的解析出的上述面积的累计截面积相对于截面积整体的比例为10%以下的颗粒P1~P3,挤出机的积料少,良好。另一方面,对于该比例超过10%的颗粒P4、P5,积料大量发生。此外,如果累计截面积的比例为5%以下,进一步为2.5%以下,则拉伸蠕变性和管耐压性也优异,特别是累计截面积的比例为0%的颗粒P1,即,不存在5μm以上的大的粒子群的情况下,拉伸蠕变性、积料抑制和管耐压性都优异。

[0335] <例D:聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]>

[0336] <制造例Y-1>

[0337] 作为聚酰胺[I],准备聚酰胺[I-2]。

[0338] 作为共聚物橡胶[II],准备乙烯-丙烯-5-亚乙基-2-降冰片烯共聚物橡胶([η]=2.4dl/g,乙烯含量65质量%,二烯含量4.6质量%)。

[0339] 作为烯烃系聚合物[III],准备如下那样合成的改性聚烯烃(马来酸酐改性乙烯-1-丁烯共聚物,马来酸酐接枝改性量(官能团结构单元含有率)0.97质量%,在135℃十氢化

萘溶液中测定得到的特性粘度 $[\eta]$ 1.98dl/g)。

[0340] 首先,在充分地进行了氮气置换的玻璃制烧瓶中加入双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆0.63mg,进一步添加甲基铝氧烷的甲苯溶液(A1;0.13毫摩尔/升)1.57ml和甲苯2.43ml,从而获得了催化剂溶液。在充分地进行了氮气置换的内容积2升的不锈钢制高压釜中导入己烷912ml和1-丁烯320ml,将体系内的温度升温到80℃。接着,将三异丁基铝0.9毫摩尔和上述催化剂溶液2.0ml(作为Zr为0.0005毫摩尔)用乙烯压入来开始聚合。通过连续地供给乙烯而将总压力保持于8.0kg/cm<sup>2</sup>-G,在80℃进行了30分钟聚合。将少量的乙醇导入体系中使聚合停止后,吹除未反应的乙烯。将所得的溶液投入到大幅过剩的甲醇中而使白色固体析出。将该白色固体通过过滤来回收,在减压下干燥一晚,获得了白色固体状的乙烯-1-丁烯共聚物。该乙烯-1-丁烯共聚物的密度为0.862g/cm<sup>3</sup>,MFR(ASTMD1238标准,190℃,2160g荷重)为0.5g/10分钟,1-丁烯结构单元含有率为4摩尔%。在该乙烯-1-丁烯共聚物100质量份中,混合马来酸酐1.0质量份和过氧化物(日油(株)制,商品名PERHEXYNE 25B)0.04质量份,将所得的混合物用设定为230℃的单轴挤出机进行熔融接枝改性,从而获得了上述的马来酸酐改性乙烯-1-丁烯共聚物。

[0341] 作为交联剂[IV],将薄片状的溴化烷基苯酚甲醛树脂(田冈化学工业(株)制,商品名Tackirol 250-III)用亨舍尔混合机搅拌10秒,准备制成了粉状的物质。

[0342] 然后,将该聚酰胺[I-2]40质量%、共聚物橡胶[II]45质量%、烯烃系聚合物[III]12质量%、交联剂[IV]3质量%和少量的交联助剂(HAKUSUI TECH(株)制,氧化锌2种)预混合,将其供给到双轴挤出机((株)日本制钢所制,TEX-30),以料筒温度280℃、螺杆转速300rpm进行熔融混炼。将从该双轴挤出机挤出的线料切断,获得了聚酰胺系树脂组合物[Y-1]的颗粒。

[0343] 使用以上那样操作而获得的颗粒,实施了弯曲弹性模量的测定。将结果示于表4中。

[0344] <制造例Y-2~Y-7>

[0345] 将使用的聚酰胺[I]的种类和各成分的配合比如表4所示那样变更,除此以外,与制造例Y-1同样地操作来制作颗粒,实施了弯曲弹性模量的测定。将结果示于表4中。

[0346] [表4]

		制造例						
		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7
聚酰胺 [I]	种类	I-2	I-2	I-3	I-5	I-3	I-2	I-2
	熔点(℃)	264	264	265	295	265	264	264
	配合量(质量%)	40	30	40	40	41	40	40
[0347] 共聚物橡胶 [II]	配合量(质量%)	45	55	45	45	46	45	45
烯烃系聚合物 [III]	种类	III-1	III-1	III-1	III-1	III-1	III-2	III-3
	配合量(质量%)	12	12	12	12	13	12	12
交联剂 [IV]	配合量(质量%)	3	3	3	3	-	3	3
组合物中的橡胶成分的比例(质量%)		57	67	57	57	59	57	57
物性	弯曲弹性模量(MPa)	220	110	160	350	410	240	390

[0348] [弯曲弹性模量]

[0349] 使用注射成型机((株)Sodick Plustech制,装置名Tuparl TR40S3A),在料筒温度[熔化结束温度(T)+10]℃、模具温度40℃的条件下进行注射成型来制作厚度3mm的试验片,进一步将该试验片在温度23℃、氮气气氛下放置24小时。接着,对于该试验片在温度23℃、相对湿度50%的气氛下,使用弯曲试验机(NTESCO公司制,装置名AB5),在间距51mm、弯曲速度1.4mm/分钟的条件下进行弯曲试验,测定了弯曲弹性模量(MPa)。

[0350] [硬度(JIS-D)]

[0351] 依照JIS K7215,以硬度计D标准测定。

[0352] [拉伸断裂强度、拉伸断裂标线间伸长率]

[0353] 按照JIS K6251所记载的方法,测定以n=3进行,采用试验片断裂时的强度(MPa)、和伸长率(%)的平均值。试验片使用了2(1/3)号形的形状、厚度为约2mm的试验片。试验在23℃、500mm/分钟的试验速度下进行。试验片,作为原则,使用了在试验前在温度23℃±2℃、相对湿度50±5%、状态调节了48小时以上的试验片。

[0354] [高温弹性保持率(%)]

[0355] 在120℃进行上述弯曲弹性模量的测定,由以下的式1算出。

[0356] (式1) 弯曲弹性模量(120℃)/弯曲弹性模量(23℃)×100

[0357] [耐油性(重量变化率/%)]

[0358] 依照JIS K6258,在保持于140℃的IRM903油中浸渍组合物的成型体72小时,求出重量变化率(重量%)。

[0359] [吸水率(%)]

[0360] 依照ASTM D570,在23℃、24小时的条件下测定。

[0361] [吹塑成型性]

[0362] 如下进行吹塑成型中的垂伸性的评价。使用大型的吹塑成型机(BEKUM公司制,直接吹塑成型机),以模头φ70mm、芯棒φ60mm,不使用蓄积器(accumulator)而以连续方式挤出圆筒状(管状)的型坯。采用以下基准对型坯的赋形性(固化、伸长状态)与垂伸的状态进行了评价。另外,成型条件是,使料筒温度为(熔化结束温度(T)+10)℃,使模具温度为40℃。空气的喷射在刚合模后立即在喷射时间10秒进行。

[0363] “A”;型坯赋形性稳定,不垂伸而获得成型品。

[0364] “B”;能够进行型坯赋形,垂伸剧烈,成型品可见显著的厚度不均。

[0365] “C”;型坯赋形不稳定而垂伸,此外可见显著的成型不良(开孔、破裂)。

[0366] <例D1~D13>

[0367] 将表5所示的聚酰胺[Z1]、聚酰胺系树脂组合物[Z2]、以及作为其它添加剂的稳定剂(住友化学公司制,SUMILIZER#GA80)1.0质量份、结晶成核剂(松村产业公司制,#ET-5)0.7质量份供给到35φ双轴挤出机(东芝机械公司制),以料筒温度280℃、螺杆转速300rpm进行熔融混炼。将从该双轴挤出机挤出的线料切断,获得了聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]的颗粒。使用该颗粒实施了上述的各评价试验。将结果示于表5中。

[0368] [表5]

[0369]

		例													
		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	
聚酰胺 [Z1]	种类	Z1-1	Z1-2	Z1-2	Z1-2	Z1-3	Z1-3	Z1-2	Z1-2	Z1-2	Z1-2	Z1-2	Z1-2	Z1-2	
	熔点(°C)	225	265	285	265	243	243	265	265	265	265	265	265	265	
	配合量(质量%)	20	20	20	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20	
聚酰胺系树脂混合物[Z2]	种类	Y-2	Y-1	Y-2	Y-3	Y-2	Y-2	Y-6	Y-4	Y-5	Y-2	Y-2	—	Y-7	
	熔点(°C)	264	264	264	265	264	264	264	295	265	264	264	—	264	
	配合量(质量%)	80	80	80	80	80	70	80	80	80	95	60	—	80	
物性	硬度(JIS-D)	39	42	38	39	40	35	42	41	44	25	70	36	49	
	拉伸强度(MPa)	21.2	25.1	32.1	22.8	29.2	33.5	24	22.5	14.5	14.4	37.2	35.2	21.1	
	拉伸断裂延伸率(%)	49	50	58	72	51	66	48	39	32	41	16	80	30	
	弯曲弹性模量(MPa)	240	280	220	240	340	230	380	400	400	610	150	1050	220	500
	高温弹性保持率(%)	54	60	66	62	56	64	60	46	46	42	36	34	32	32
	耐油性(重量变化率/%)	10.5	8.4	11.1	12.5	9.2	7.6	8.1	10.3	42.7	42.7	34.2	7.1	22.0	72.2
	吸水率(%)	0.6	0.6	0.5	0.3	0.6	0.8	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	1.1	0.8	1.1
吹塑成型性		A	A	A	A	A	A	A	C	C	B	B	A	C	

[0370] 表5中的聚酰胺[Z1-1]~[Z1-3]和聚酯弹性体,具体而言表示以下的市售品。

[0371] [Z1-1]:聚己酰胺(尼龙6)(toray公司制,商品名Amilan“CM1046”,熔点=225°C,

熔化热 ( $\Delta H$ ) = 64mJ/mg)

[0372] [Z1-2]: 聚己二酰己二胺(尼龙66) (toray公司制, 商品名Amilan“CM3001-N”, 熔点 = 265°C, 熔化热 ( $\Delta H$ ) = 66mJ/mg)

[0373] [Z1-3]: 1,6-己二胺与间苯二甲酸的盐/1,6-己二胺与对苯二甲酸的盐的共聚物 (三菱Engineering-Plastics公司制, 商品名聚酰胺MXD6Reny“#6002”, 熔点 = 243°C, 熔化热 ( $\Delta H$ ) = 52mJ/mg)

[0374] “聚酯弹性体”: 热塑性聚醚酯弹性体 (TPEE) (toray-dupont株式会社制, 商品名HYTREL“HTR-4275”, 熔点 = 202°C, 熔化热 ( $\Delta H$ ) = 36.2mJ/mg)

[0375] <评价>

[0376] 关于例D1~D7, 任一评价项目都优异。因此, 作为要求这样的物性的成型品 (例如汽车用等速万向节防尘罩) 的材料, 可以说获得了具有综合来说优异的特性的组合物。

[0377] 另一方面, 关于例D8, 由于使用了包含熔点过高的聚酰胺[I-5]的聚酰胺系树脂组合物[Y-4], 因此高温弹性保持率差, 不能吹塑成型。关于例D9, 使用了不使用交联剂[IV], 且未动态交联的聚酰胺系树脂组合物[Y-5], 因此高温弹性保持率、耐油性差, 不能吹塑成型。关于例D10, 由于聚酰胺[Z1]的量过少, 因此高温弹性保持率、耐油性、吹塑成型性差。关于例D11, 由于聚酰胺[Z1]的量过多, 因此高温弹性保持率、吹塑成型性差。关于例D12, 是单独使用了市售的聚酯弹性体的例子, 高温弹性保持率、耐油性差。关于例D13, 由于使用了包含未改性的烯烃系聚合物[III-3]的聚酰胺系树脂组合物[Y-7], 因此耐油性差, 吸水率也高, 高温弹性保持率差, 不能吹塑成型。

[0378] 产业可利用性

[0379] 本发明的聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Y]根据成分[I]、[II]、[III]、[IV]的组成范围而分成2种弹性体组合物[Y1]和[Y2]进行了说明, 但是[Y1]与[Y2]重复并不成为问题。因此, 作为聚酰胺系热塑性弹性体组合物[Z]的聚酰胺系树脂组合物[Z2], 可以使用弹性体组合物[Y1]。

[0380] 本申请主张以2013年12月6日申请的日本申请特愿2013-253036、2014年2月13日申请的日本申请特愿2014-025249、2014年3月28日申请的日本申请特愿2014-068102作为基础的优先权, 将它们的全部公开内容引入到本文中。



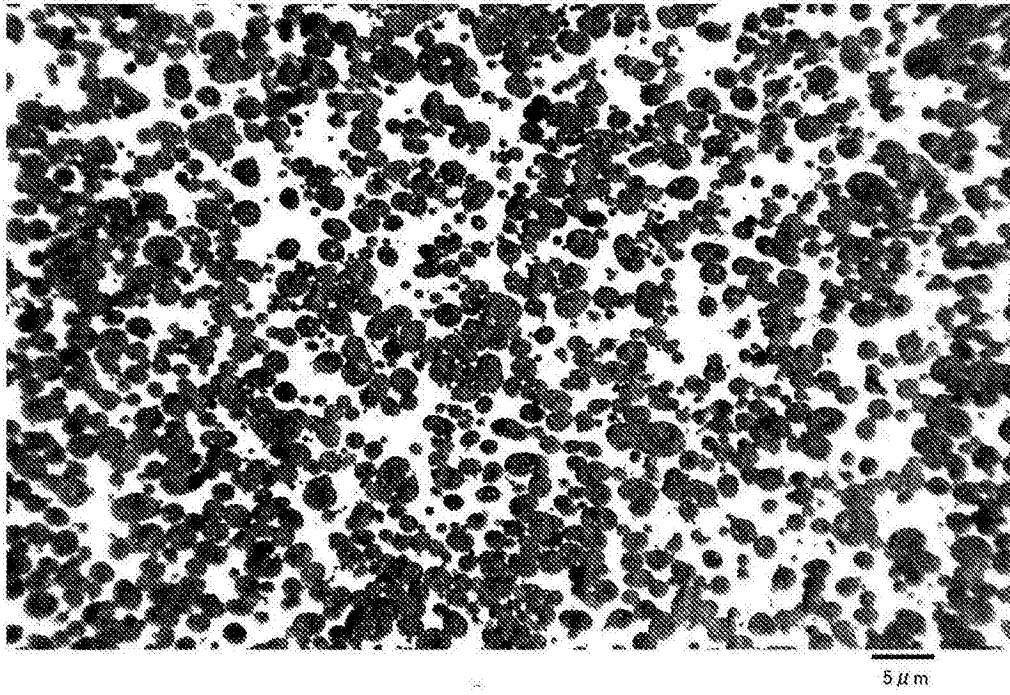


图1