

(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9月7日(07.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/167108 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) C08G 59/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/006798

(22) 国際出願日: 2023年2月24日(24.02.2023)

(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 2022-031900 2022年3月2日(02.03.2022) JP

(71) 出願人: 東洋紡エムシー株式会社(ROYOBO MC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目1番3号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 中島 彩乃 (NAKASHIMA Ayano); 〒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: 風早 信昭, 外(KAZAHAYA, Nobuaki et al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目6番20号 新栄ビル 6階 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, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: THERMOPLASTIC POLYESTER ELASTOMER RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE PRODUCED FROM SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物及びそれからなる成形体

(57) Abstract: The present invention is a thermoplastic polyester elastomer resin composition which has both of excellent fluidability including retention stability and excellent hydrolysis resistance, and also has excellent mechanical properties. The thermoplastic polyester elastomer resin composition is a reaction product of a thermoplastic polyester elastomer (A) with an epoxy compound (B) that has a liquid form at 23°C, and has an acid value of 25 eq/ton or less and an epoxy value of 10 eq/ton or more, in which the epoxy value is larger than the acid value.

(57) 要約: 本発明は、優れた滞留安定性を含めた流動性と耐加水分解性を両立し、優れた機械特性を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り、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)と23°Cで液状のエポキシ化合物(B)が反応してな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、該熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の酸価が25 eq/ton以下であり、かつ該熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物のエポキシ価が10 eq/ton以上であり、前記エポキシ価が前記酸価より大きい熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物である。



WO 2023/167108 A1

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物及びそれからなる成形体

技術分野

[0001] 本発明は、優れた流動性と耐加水分解性を両立し、優れた機械特性を有する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。詳しくは、流動性を維持しながらも滞留安定性に優れ、かつ良好な耐加水分解性および機械物性を有する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] 熱可塑性ポリエステルエラストマーは、柔軟性、反発弾性、低温特性、屈曲疲労性等のエラストマーとしての特性を有しながら、熱可塑性エラストマーの中でも特に優れた耐熱性、耐油性を有する。加えて、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形等の様々な工法による成形加工が可能なることから、自動車部品および電気・電子部品、繊維、シート・フィルム、ボトル・容器等の幅広い用途に使用されている。

[0003] 熱可塑性ポリエステルエラストマーに限らず、熱可塑性ポリエステル系樹脂はその樹脂骨格より、水分の影響による加水分解での劣化が生じやすい特性を示す。そこで耐加水分解性を向上させる手段として、ポリマーの末端官能基（カルボキシル基及び／または水酸基）を反応性添加剤にて封鎖する方法が一般的に用いられている。

[0004] 例えば、特許文献1および2ではポリエステル型ブロック共重合体に対し、共重合体の末端官能基と反応しうる2官能以上のエポキシ化合物および3級アミン骨格を有する安定剤を配合する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物が提案されている。しかし、この方法では加熱時の揮発物の抑制や耐加水分解性および耐熱性は向上するものの、樹脂組成物の末端官能基量と組成物中に含まれる未反応のエポキシ価量が制御されていないことから、流動性や滞留安定性の面では十分に満足できるものではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-143950号公報

特許文献2：特許第3693152号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明はかかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的とするところは優れた滞留安定性を含めた流動性と耐加水分解性を両立し、優れた機械特性を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提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は上記目的を達成するために、流動性と耐加水分解性および機械特性を両立する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂、及び熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物について鋭意検討した結果、本発明の完成に至った。詳しくは、熱可塑性ポリエステルエラストマーに、23℃雰囲気下にて液状であるエポキシ化合物を反応させ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、該樹脂組成物の酸価とエポキシ価（樹脂組成物に含まれる未反応のエポキシ価量）を特定の範囲とすることで、流動性を維持しながらも滞留安定性に優れ、かつ良好な耐加水分解性および機械物性を有する熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物が得られることが分かった。

[0008] 即ち、本発明は以下のとおりである。

[1] 熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）と23℃で液状のエポキシ化合物（B）が反応してな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、該熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の酸価が 25 eq/t on 以下であり、かつ該熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物のエポキシ価が 10 eq/t on 以上であり、前記エポキシ価が前記酸

価より大きいことを特徴とする熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[0009] [2] 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、熱可塑性ポリエステルエラストマー (A) に由来する部分 100 質量部に対して、23℃で液状のエポキシ化合物 (B) に由来する部分 0.5~6 質量部である、[1] に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[3] 23℃で液状のエポキシ化合物 (B) が二官能エポキシ化合物である [1] または [2] に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[4] 230℃、2.16kg 荷重におけるメルトフローレート (JIS K7210 に準拠) が 2g/10min 以上である [1] ~ [3] のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。

[5] [1] ~ [4] のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物からなる成形体。

発明の効果

[0010] 本発明により、優れた滞留安定性を含めた流動性と耐加水分解性を両立し、優れた機械特性を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提供することが出来る。

発明を実施するための形態

[0011] [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) は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び/又は脂環族ジオールを構成成分とするポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種のソフトセグメントが結合されてなる。

[0012] 熱可塑性ポリエステルエラストマー (A) は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族又は脂環族ジオールとから構成される結晶性ポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリカ

ーボネートからなる群から選択される少なくとも1種のソフトセグメントとを主たる構成成分とすることが好ましく、前記ソフトセグメント成分の含有量が95～5質量%であることが好ましい。ソフトセグメント成分の含有量はより好ましくは90～10質量%であり、さらに好ましくは85～15質量%であり、特に好ましくは75～25質量%であり、最も好ましくは60～30質量%である。また、熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）は、ソフトセグメント成分の含有量が異なる2種類以上のものを併用して、上述のソフトセグメント含有量となるように調整してもよい。

[0013] 熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）において、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は通常芳香族ジカルボン酸が広く用いられ、特に限定されないが、主たる芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸であることが望ましい。ナフタレンジカルボン酸は、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。その他の酸成分としては、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が挙げられる。これらその他の酸成分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、その量は全酸成分の35モル%未満が好ましく、より好ましくは30モル%未満である。

[0014] また熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）において、ハードセグメントのポリエステルを構成する脂肪族又は脂環族ジオールは一般の脂肪族又は脂環族ジオールが広く用いられ、特に限定されないが、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望ましい。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-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。1，4-ブタンジオール及び1，4-シクロヘキサンジメタノールの

いずれかが最も好ましい。

- [0015] 上記の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単位（テレフタル酸と1,4-ブタンジオールからなる単位）あるいはブチレンナフタレート単位（2,6-ナフタレンジカルボン酸と1,4-ブタンジオールからなる単位）よりなるものが物性、成形性、コストパフォーマンスの点で好ましい。
- [0016] 本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）のソフトセグメントは、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、及び脂肪族ポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種である。
- [0017] 脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（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、ポリ（トリメチレンオキシド）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、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。これらの中でも、弾性特性の点から、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加物が好ましい。
- [0018] 脂肪族ポリエステルとしては、ポリ（ ϵ -カプロラクトン）、ポリエナントラクトン、ポリカプリロラクトン、ポリブチレンアジペートなどが挙げられる。これらの中でも、弾性特性の点から、ポリ（ ϵ -カプロラクトン）、ポリブチレンアジペートが好ましい。
- [0019] 脂肪族ポリカーボネートは、主として炭素数2～12の脂肪族ジオール残基からなるものであることが好ましい。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-オクタジオールなどが挙げられる。特に、得られる熱可塑性ポリエステルエラストマーの柔軟性や低温特性の点から、炭素数5~12の脂肪族ジオールが好ましい。これらの成分は、以下に説明する事例に基づき、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。

[0020] 本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)のソフトセグメントを構成する、低温特性が良好な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。一般に、熱可塑性ポリエステルエラストマーのソフトセグメントを形成するのに用いられる1, 6-ヘキサジオール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℃前後となるため、低温特性が良好なものとなる。その他にも、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、元の脂肪族ポリカーボネートジオールに対して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るため、低温特性が良好な脂肪族ポリカーボネートジオールに相当する。また、例えば、1, 9-ノナンジオールと2-メチル-1, 8-オクタジオール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、低温特性が良好な脂肪族ポリカーボネートジオールに相当する。

[0021] 本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)のソフトセグメントとしては、本発明の課題を解決する観点から、脂肪族ポリエーテルが好ましい。

[0022] 本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)は、テレフタル酸、1, 4-ブタンジオール、及びポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを主たる成分とする共重合体であることが好ましい。熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)を構成するジカルボン酸成分中、テレフタル酸が40モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好

ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）を構成するグリコール成分中、1,4-ブタンジオールとポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールの合計が40モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。

[0023] 前記ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールの数平均分子量は、500～4000であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、エラストマー特性を発現しにくい場合がある。一方、数平均分子量が4000を超えると、ハードセグメント成分との相溶性が低下し、ブロック状に共重合することが難しくなる場合がある。ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールの数平均分子量は、800以上3000以下であることがより好ましく、1000以上2500以下であることがさらに好ましい。

[0024] 熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）の還元粘度は、本願発明の効果を最大限に発揮する観点から、0.5～3.5 dl/gが好ましく、1.0～3.0 dl/gがより好ましい。

[0025] 熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）は、従来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せしめ、得られる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エステル化反応せしめ、得られる反応生成物を重縮合する方法を採用することができる。

[0026] [エポキシ化合物（B）]

本発明で使用するエポキシ化合物（B）は、室温（23℃）で液状の化合物である。エポキシ化合物（B）とは、前記熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）の末端官能基と反応しうるエポキシ基を有する化合物である。前記熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）の末端官能基とは、カルボキシ

ル基及び／または水酸基である。以下、液状エポキシ化合物（B）と称することもある。

[0027] エポキシ化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリセリントラグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ化合物、ジシクロペンタジエンジオキサイド、エポキシシクロヘキセンカルボン酸エチレングリコールジエステル、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3'-4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、1, 2: 8, 9-ジエポキシリモネン等の脂環族エポキシ化合物、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、テトラブロモビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、および1, 6-ジヒドロキシナフタレンのグリシジルエーテル等のポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られる芳香族エポキシ化合物及びその水添化合物、フタル酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート等の芳香族又は複素環式エポキシ化合物、シリコンオイルの末端にエポキシ基を有する化合物やアルコキシシランとエポキシ基を有する化合物等が挙げられる。

液状エポキシ化合物（B）とは、これらエポキシ化合物の中でも23℃雰囲気下にて固体ではなく、液状で存在する化合物を指す。

[0028] 液状エポキシ化合物（B）としては、鎖延長反応の有無と反応制御の観点より、2官能のエポキシ化合物であることが好ましい。単官能のエポキシ化合物は鎖延長の作用が小さく、3官能以上のエポキシ化合物では、反応制御および流動性保持が困難な場合がある。

[0029] 液状エポキシ化合物（B）としては、特にエポキシ当量が3000~10

000 eq/t (エポキシ価が100~333 g/eq)であるビスフェノールF型ジエポキシ化合物が好ましい。ビスフェノールF型ジエポキシ化合物は、他のエポキシ化合物と比較して粘度が低く、鎖延長の作用を生じながら、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物中に未反応で存在するエポキシ価量を特定の範囲とすることで、流動性と機械強度を保持しながら耐加水分解性の飛躍的な向上を実現できる。液状エポキシ化合物(B)による流動性発現のメカニズムとしては、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)の末端酸価が多量に残存する場合には、両者の反応により鎖延長効果を示し、次第に熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)の末端酸価が封鎖されるに従い、未反応の液状エポキシ化合物が樹脂組成物中に多く残存する。この際、樹脂組成物中での液状のエポキシ化合物の可塑化効果により、流動性が発現すると考えられる。

[0030] 驚くべきことに、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)と反応性を示さない、一般的な可塑剤を添加して流動性を発現した場合にはポリエステルエラストマー樹脂組成物の機械物性が低下する傾向を示すが、反応性の液状エポキシ化合物(B)による流動性付与においては機械物性の低下を示さない。この効果は、溶融時に熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)のポリマー鎖が切断された場合に、液状エポキシ化合物(B)によって反応が進行しうることや、組成物中に組み込まれていることによると推定される。

[0031] 液状エポキシ化合物(B)を熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)に添加する場合、含有割合は熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)100質量部に対して0.5~6質量部であることが好ましく、より好ましくは0.7~5質量部であり、さらに好ましくは0.8~4質量部であり、特に好ましくは1.5~3.5質量部である。0.5質量部未満では残存エポキシ化合物量が少なく流動性の発現が不十分となる可能性がある一方で、6質量部超の添加では過疎化効果が顕著に働き、機械物性の低下等が生じる場合がある。

[0032] 本発明の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）と液状エポキシ化合物（B）が反応して得られた反応物を含むものであるが、液状エポキシ化合物（B）と反応していない熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）や遊離の液状エポキシ化合物（B）が含まれていても良い。これは、熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）と液状エポキシ化合物（B）を完全に反応させることが、困難であるからである。上述した熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）と液状エポキシ化合物（B）の含有量の関係は、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物中では、熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）に由来する質量に対する液状エポキシ化合物（B）に由来する質量で考える。なお、本発明においては、上述した液状エポキシ化合物（B）を選択し、後述する製造方法も採用し、あえて熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物中に未反応のエポキシ基を残すことがポイントである。

[0033] 本願発明の達成には必須では無いが、液状エポキシ化合物（B）と熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）の反応を促進せしめる目的において、触媒の添加が効率的である。触媒としては、エポキシ化合物の硬化促進剤として市販されている任意の第三級アミン類、イミダゾール類、リン化合物を配合することが出来る。

[0034] [その他の添加剤]

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物には、必要に応じて、芳香族アミン系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系などの汎用の酸化防止剤を配合してもよい。

[0035] さらに本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物に耐候性を必要とする場合は、紫外線吸収剤および／またはヒンダードアミン系化合物を添加することが好ましい。例えば、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が使用可能である。具体的には、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-tert-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'-tert-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-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 5-ビス-[5'-tert-ブチルベンゾキサゾリル-(2)]-チオフェン、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)リン酸モノエチルエステル)ニッケル塩、2-エトキシ-5-tert-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-tert-ブチル-2'-エチル-4'-tert-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'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-tert-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の光安定剤を挙げることができる。含有量は、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の質量基準で、0.1質量%以上5質量%以下が好ましい。

[0036] 本発明のポリエステルエラストマー樹脂組成物には、その他各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)以外の樹脂、無機フィラー、安定剤、及び老化防止剤を本発明の特徴を損なわない範囲で添加することができる。また、その他の添加剤とし

て、着色顔料、無機、有機系の充填剤、カップリング剤、タック性向上剤、クエンチャー、金属不活性化剤等の安定剤、難燃剤等を添加することもできる。本発明の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）、液状エポキシ化合物（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。

[0037] 本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の酸価は、 25 eq/t 以下である。酸価は、 20 eq/t 以下が好ましく、 15 eq/t 以下がより好ましく、 10 eq/t 以下がさらに好ましい。酸価の下限は、 0 eq/t である。酸価が小さいほど、耐加水分解性の向上が期待できる。酸価は、後記する実施例の項で記載の方法により測定できる。

[0038] 本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物のエポキシ価は、 10 eq/t 以上である。エポキシ価は、 20 eq/t 以上が好ましく、 30 eq/t 以上がより好ましく、 45 eq/t 以上がさらに好ましい。エポキシ価の上限は、 130 eq/t 程度である。エポキシ価がこの範囲にあることで、液状エポキシ化合物（B）が溶融成形時に可塑剤として働き、流動性を発現する。エポキシ価は、後記する実施例の項で記載の方法により測定できる。

[0039] 本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、エポキシ価が酸価より大きい。エポキシ価が酸価以下の場合、液状エポキシ化合物（B）は熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）の酸末端と反応するので可塑化効果が発現できないが、酸価よりエポキシ価を大きくすることで、未反応の液状エポキシ化合物（B）が熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）に対して可塑化効果を発現出来ることになるので、優れた滞留安定性を含めた流動性と耐加水分解性を両立し、優れた機械特性を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得ることができる。エポキシ価と酸価の差は特に限定されないが、 5 eq/t 以上であることが好ましく、 20 eq/t 以上であることがより好ましく、 40 eq/t 以上であることがさらに好まし

い。

[0040] 本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート（JIS K7210に準拠）は、2g/10min以上であることが好ましい。該メルトフローレートは、3g/10min以上であることがより好ましい。該メルトフローレートは、15g/10min以下であることが好ましく、10g/10min以下であることがさらに好ましい。

[0041] 本発明の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としては、単軸もしくは二軸のスクリー式溶融混練機、または、ニーダー式加熱機に代表される通常の熱可塑性樹脂の混合機を用いて溶融混練し、引き続き造粒工程によりペレット化する方法が挙げられる。なお、溶融混練する際、溶融混練前に熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）と液状エポキシ化合物（B）を混合することは好ましくない。事前に混合することで、液状エポキシ化合物（B）に余分な熱履歴を与え、液状エポキシ化合物（B）の熱劣化や液状エポキシ化合物（B）同士の反応が起こったり、必要以上に熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）と液状エポキシ化合物（B）が反応してしまい、所定の酸価、エポキシ価が達成できない。そこで、熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）を溶融後、液状エポキシ化合物（B）を配合することが好ましい。例えば、二軸のスクリー式溶融混練機の場合、熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）を投入後、別の投入口から液状エポキシ化合物（B）を投入する方法が好ましい。

[0042] 本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、公知の成形方法により成形体とすることができる。成形方法は特定されるものではなく、射出成形、ブロー成形、押出成形、発泡成形、異形成形、カレンダー成形、その他各種成形方法において好適に使用できる。中でも射出成形が好ましい。

実施例

[0043] 本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例を挙げるが、本発明は

実施例によってなんら限定されるものではない。尚、実施例に記載された各測定値は次の方法によって測定したものである。

[0044] [熱可塑性ポリエステルエラストマー (A)]

ジメチルテレフタレート、1,4-ブタンジオール、及び数平均分子量が1000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを原料として、ソフトセグメント成分の含有量が40.9質量%の熱可塑性ポリエステルエラストマー(A-1)を合成した。

ジメチルテレフタレート、1,4-ブタンジオール、及び数平均分子量が1500のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを原料として、ソフトセグメント成分の含有量が47.1質量%の熱可塑性ポリエステルエラストマー(A-2)を合成した。

[0045] [エポキシ化合物 (B)]

(B-1) 23℃で液状のビスフェノールF型ジエポキシ化合物、粘度：3500 mPa·s、エポキシ価：165~177 g/eq

(B-2) 23℃で液状のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、粘度：20 mPa·s、エポキシ価：122 g/eq

(B-3) 23℃で固体状のビスフェノールF型ジエポキシ化合物、エポキシ価：950~1200 g/eq

[0046] [触媒]

リン系化合物：トリフェニルフォスフィン

[0047] 実施例、比較例

上記熱可塑性ポリエステルエラストマー(A-1)または(A-2)のみ、及び上記熱可塑性ポリエステルエラストマー(A-1)または(A-2)100質量部に対して、エポキシ化合物(B-1)、(B-2)、または(B-3)をそれぞれ表1に記載の比率にて、二軸スクリー式押出機にて、混練・ペレット化した。エポキシ化合物(B)の投入方法は、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)を二軸スクリー式押出機に投入後、サイドフィーダーから投入した場合をA、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)

とドライブレンドした後、二軸スクリー式押出機に投入した場合をBと表した。混練時のシリンダー温度は、240℃に設定した。得られた熱可塑性ポリエステルエラストマー（樹脂組成物）のペレットを用いて、下記の評価を行った。結果を表1に示す。

[0048] [酸価]

熱可塑性ポリエステルエラストマー（樹脂組成物）の酸価（ $e q / t$ ）は、十分に乾燥させて水分率が0.1質量%以下とした試料200mgを熱ベンジルアルコール10mLに溶解させ、得られた溶液を冷却した後、クロロホルム10mLとフェノールレッドとを加え、1/25規定の酒精カリ溶液（KOHのエタノール溶液）で滴定する溶解滴定法により、酸価（ $e q / t$ ）を求めた。

[0049] [エポキシ価]

エポキシ価の定量は、共鳴周波数600MHzの¹H-NMR測定にて行った。測定装置はBRUKER社製NMR装置AVANCE-NEO600を用い、測定は以下の通りに行った。

試料20mgを溶媒（重クロロホルム/1, 1, 1, 3, 3, 3ヘキサフルオロイソプロパノール-d=9/1容量比）に溶解後、その溶液をNMRチューブに充填し測定を行った。ロック溶媒には重クロロホルムを用い、待ち時間を1秒、データ取り込み時間を4秒、積算回数を128回とした。測定後、エポキシ価を2.8ppmに検出されるエポキシ由来ピーク強度と熱可塑性ポリエステルエラストマーに由来するピーク強度の比から算出した。熱可塑性ポリエステルエラストマーに由来するピーク強度は、上記熱可塑性ポリエステルエラストマー（A-1）の場合、熱可塑性ポリエステルエラストマー中のテレフタル酸、1,4-ブタンジオール、及びポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールに由来する、それぞれ8.1ppm、2.0ppm及び1.6ppmに検出されるピーク強度を用いた。

[0050] [MFR]

JIS K7210記載の試験法に準拠し、230℃、2.16kg荷重

でのメルトフローレート（MFR：初期MFRと称する）を測定した。試料は、十分に乾燥させて水分率が0.1質量%以下とした。樹脂（組成物）を20分間装置中に熔融させた状態で滞留した後、同様の方法でMFRを測定し、下記式により Δ MFRを求めた。 Δ MFRは、滞留安定性の指標となり、 $-1.0 \sim 1.0 \text{ g}/10 \text{ min}$ であることが好ましく、 $-0.7 \sim 0.7 \text{ g}/10 \text{ min}$ であることがより好ましい。

$$\Delta \text{MFR} = (\text{滞留後のMFR}) - (\text{初期MFR})$$

[0051] [総合的な流動性]

以下の指標で判断した。

○：MFR（初期MFR）が $2 \text{ g}/10 \text{ min}$ 以上で、かつ Δ MFRが $-0.7 \sim 0.7 \text{ g}/10 \text{ min}$

△：MFR（初期MFR）が $2 \text{ g}/10 \text{ min}$ 以上で、かつ Δ MFRが $-1.0 \sim 1.0 \text{ g}/10 \text{ min}$ （○の場合を除く）

×：MFR（初期MFR）が $2 \text{ g}/10 \text{ min}$ 未満、もしくはMFR（初期MFR）が $2 \text{ g}/10 \text{ min}$ 以上だが Δ MFRが $-1.0 \sim 1.0 \text{ g}/10 \text{ min}$ の範囲外

[0052] [引張破断強度]

射出成形機を用い、樹脂（組成物）を 230°C の温度設定にて 2 mm 厚 $\times 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の平板に成形した後、ダンベル状3号形の試験片を平板から直角方向に打ち抜いた。テンシロンを用い、得られた試験片を毎分 500 mm の速さで伸長し、試験片が破断したときの応力を引張破断強度（MPa）とした。

[0053] [耐加水分解性]

射出成形機を用い、樹脂（組成物）を 230°C の温度設定にて 2 mm 厚 $\times 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の平板に成形した後、ダンベル状3号形の試験片を平板から直角方向に打ち抜いた。得られた試験片を、 100°C の沸騰水中に浸漬し、引張伸度保持率が初期引張伸度の50%になるまでの時間を観測し

、耐加水分解性の指標とした。

引張伸度保持率が50%になる時間として、1000時間未満を×、1000時間以上を○と表記した。

[0054]

[表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	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成	熱可塑性ポリエステル エラストマー (A-1)	質量部 100	100	100	100	100	100	100		100	100	100
	熱可塑性ポリエステル エラストマー (A-2)	質量部				100			100			
	触媒	質量部 0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2
	エポキシ化合物 (B-1)	質量部 1	2	2.5	3	2					0.5	1
	エポキシ化合物 (B-2)	質量部					2					
	エポキシ化合物 (B-3)	質量部										7
エポキシ化合物 (B) の投入方法		A	A	A	A	A	A	-	-	A	B	B
物性	エポキシ価	eq/ton 24	53	81	104	59	77	0	0	11	14	14
	酸価	eq/ton 18	8	1	0	3	5	48	37	35	21	14
	MFR	g/10min 2.8	4.1	5.5	8.5	8.4	8.0	21.2	14.5	11.7	0.7	1.8
	ΔMFR	g/10min 0.9	0.4	0.2	0.3	0.5	-0.5	3.6	3.2	1.7	0.01	1.0
評価	総合的な流動性	-	△	○	○	○	○	×	×	×	×	×
	引張破断強度	MPa 41	45	44	43	33	42	34	28	38	37	41
	耐加水分解性	-	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○

[0055] 表1より明らかのように、実施例の熱可塑ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、優れた流動性と耐加水分解性を両立し、優れた機械特性を有していることが分かる。特に、エポキシ価と酸価の差が 20 eq/t 以上である、実施例2～6では、総合的な流動性がいっそう優れていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の熱可塑ポリエステルエラストマー樹脂組成物は、上述した通り、優れた流動性と耐加水分解性を両立し、優れた機械特性を有することから、自動車部品、電機機器等の工業用品やフィルム・シートやボトル・容器等の生活用品まで、様々な製品に好適である。特に水分の影響を受けやすくかつ、薄型または大型の流動性が求められる部材等、幅広い用途に応用することが出来る。

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23℃で液状のエポキシ化合物（B）が反応してな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、該熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物の酸価が25 eq / ton以下であり、かつ該熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物のエポキシ価が10 eq / ton以上であり、前記エポキシ価が前記酸価より大きいことを特徴とする熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項2] 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、熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）に由来する部分100質量部に対して、23℃で液状のエポキシ化合物（B）に由来する部分0.5～6質量部である、請求項1に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項3] 23℃で液状のエポキシ化合物（B）が二官能エポキシ化合物である請求項1または2に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項4] 230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート（JISK7210に準拠）が2g / 10min以上である請求項1または2に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物からなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 67/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/20</i> (2006.01)i FI: C08L67/00; C08G59/20		
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) C08L67/00; C08G59/20		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	JP 2011-94000 A (TOYO BOSEKI) 12 May 2011 (2011-05-12) claims, paragraph [0064], examples	1-5
X	WO 2021/172348 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 02 September 2021 (2021-09-02) claims, examples	1-5
A	JP 2021-147551 A (CEMEDINE CO LTD) 27 September 2021 (2021-09-27) paragraph [0082]	1-5
A	JP 2020-12040 A (TOYOBO CO., LTD.) 23 January 2020 (2020-01-23) entire text	1-5
A	WO 2018/174129 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 27 September 2018 (2018-09-27) entire text	1-5
A	JP 2021-105161 A (DU PONT TORAY CO LTD) 26 July 2021 (2021-07-26) entire text	1-5
<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 11 May 2023		Date of mailing of the international search report 23 May 2023
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/JP2023/006798

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-94000	A	12 May 2011	(Family: none)	
WO	2021/172348	A1	02 September 2021	CN 115135720 A	
JP	2021-147551	A	27 September 2021	(Family: none)	
JP	2020-12040	A	23 January 2020	(Family: none)	
WO	2018/174129	A1	27 September 2018	(Family: none)	
JP	2021-105161	A	26 July 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 67/00(2006.01)i; C08G 59/20(2006.01)i FI: C08L67/00; C08G59/20		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L67/00; C08G59/20 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 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
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）		
C. 関連すると認められる文献		
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	JP 2011-94000 A（東洋紡績株式会社）12.05.2011（2011-05-12） 特許請求の範囲、段落0064、実施例	1-5
X	WO 2021/172348 A1（東洋紡株式会社）02.09.2021（2021-09-02） 特許請求の範囲、実施例	1-5
A	JP 2021-147551 A（セメダイン株式会社）27.09.2021（2021-09-27） 段落0082	1-5
A	JP 2020-12040 A（東洋紡株式会社）23.01.2020（2020-01-23） 全文	1-5
A	WO 2018/174129 A1（東洋紡株式会社）27.09.2018（2018-09-27） 全文	1-5
A	JP 2021-105161 A（東レ・デュポン株式会社）26.07.2021（2021-07-26） 全文	1-5
<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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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		
国際調査を完了した日 11.05.2023	国際調査報告の発送日 23.05.2023	
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 古妻 泰一 4J 3408 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2023/006798

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-94000 A	12.05.2011	(ファミリーなし)	
WO 2021/172348 A1	02.09.2021	CN 115135720 A	
JP 2021-147551 A	27.09.2021	(ファミリーなし)	
JP 2020-12040 A	23.01.2020	(ファミリーなし)	
WO 2018/174129 A1	27.09.2018	(ファミリーなし)	
JP 2021-105161 A	26.07.2021	(ファミリーなし)	