

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7100823号

(P7100823)

(45)発行日 令和4年7月14日(2022.7.14)

(24)登録日 令和4年7月6日(2022.7.6)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 9/04 (2006.01)

C 0 8 J 9/04 1 0 1

B 2 9 C 44/00 (2006.01)

C 0 8 J 9/04 C F D

B 2 9 C 44/02 (2006.01)

B 2 9 C 44/00 D

B 2 9 C 45/00 (2006.01)

B 2 9 C 44/02

B 2 9 C 45/00

請求項の数 11 (全20頁)

(21)出願番号 特願2018-116204(P2018-116204)

(22)出願日 平成30年6月19日(2018.6.19)

(65)公開番号 特開2019-218457(P2019-218457
A)

(43)公開日 令和1年12月26日(2019.12.26)

審査請求日 令和3年3月10日(2021.3.10)

(73)特許権者 000003160

東洋紡株式会社

大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号

(74)代理人 110000729

特許業務法人 ユニアス国際特許事務所

(72)発明者 赤石 卓也

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋

紡株式会社内

(72)発明者 森尾 恵梨

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋

紡株式会社内

(72)発明者 大谷 顕三

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋

紡株式会社内

審査官 千葉 直紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物、熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び／又は脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルにより形成された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とが結合した熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)、発泡核剤(B)、及び可塑剤(C)を含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物であって、

前記発泡核剤(B)の含有量は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)100質量部に対して0.05～9.5質量部であり、

前記可塑剤(C)の含有量は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)100質量部に対して0.1～30質量部であり、

前記可塑剤(C)が、トリメリット酸エステル系可塑剤及び／又はピロメリット酸エステル系可塑剤である、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

【請求項2】

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の含有量が45～95質量％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組成物。

【請求項3】

発泡核剤(B)は、炭素数3～40の有機カルボン酸金属塩である請求項1又は2に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

【請求項4】

前記有機カルボン酸金属塩は、有機カルボン酸アルカリ金属塩である請求項 3 に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

【請求項 5】

前記有機カルボン酸アルカリ金属塩のアルカリ金属が、リチウム、ナトリウム、又はカリウムである請求項 4 に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

【請求項 6】

前記組成物の融点 + 10 の温度で測定した時の溶融張力が 50 ~ 200 mN である請求項 1 ~ 5 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組成物。

【請求項 7】

230 におけるメルトフローレートが 10 ~ 50 g / 10 min である請求項 1 ~ 6 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組成物。

10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 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組成物から得られ、密度が 0.01 ~ 0.35 g / cm³ であり、ヒステリシスロス荷重が 4 ~ 10 N であり、反発弾性率が 40 ~ 70 % であり、かつ硬度が 10 ~ 30 C である、熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体。

【請求項 9】

前記発泡成形体は、発泡層の両面に、厚み 100 ~ 800 μm の非発泡スキン層を有するサンドイッチ構造を持ち、

前記発泡層は、平均セル径が 10 ~ 500 μm の発泡セルを有しており、

20

前記発泡セルは、平均直径が 5 ~ 200 μm の貫通孔を少なくとも 1 つ有しており、

前記発泡セルの平均断面積 (S_a) と、前記発泡セルの断面における平均総貫通孔面積 (S_b) との比 (S_b / S_a) が 0.1 ~ 0.4 である請求項 8 に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体。

【請求項 10】

型締めされた複数の金型で形成されるキャビティ内に、溶融状態の前記熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を、化学発泡剤および / または超臨界状態の不活性ガスとともに射出、充填し、厚み 100 ~ 800 μm の非発泡スキン層が形成された段階で少なくとも一つの金型を型開き方向へ移動してキャビティの容積を拡大させることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体の製造方法。

30

【請求項 11】

前記不活性ガスが、窒素である請求項 10 に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、柔軟性が高く機械的特性に優れた熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体およびその製造方法、ならびに当該発泡成形体を得るための熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に関するものである。さらに詳しくは、本発明の発泡成形体は、軽量かつ心地よいクッション性と高い反発弾性率を有する。本発明の製造方法によれば、容易な成型方法で良質の発泡成形体の提供が可能である。

40

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリエステルエラストマーは、射出成形性、押出成形性に優れ、機械的強度が高く、弾性回復性、耐衝撃性、柔軟性などのゴムの性質、耐寒性に優れる材料として、自動車部品、電気・電子部品、繊維、フィルム、スポーツ部品などの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は、耐熱老化性、耐光性、耐摩耗性に優れていることから、自動車部品、特に高温環境下で使用される部品や自動車内装部品に採用されている。さらに近年、樹脂部品の軽量化が進められており、その目的を達成する手段の一つとし

50

て発泡成形品の適用を挙げることができる。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、一般に熔融重縮合法で製造されたポリエステルエラストマーは、熔融粘度が比較的低いいため、発泡成形、ブロー成形、押し出し成形等の高熔融粘度が必要とされる成形方法に適用した場合に、成形性が確保できないという問題がある。そのため熔融重縮合法で製造した重合体に、架橋剤や増粘剤を配合することによって、ブロー成形や押し出し成形に適用可能な熔融粘度まで引き上げることが行われている（例えば、特許文献 1 ～ 3 ）。

【 0 0 0 5 】

上記方法によれば、熔融粘度の高いポリエステルエラストマーを得ることができるが、得られるポリエステルエラストマーは反応が十分に制御されていないため熔融粘度の滞留時間依存性が大きい。特に発泡成形体を作製する場合、上記の方法により得られた組成物は、条件によってはゲル化し易く、十分な熔融張力を得るとゲル化して安定した流動性が得難く、均一な厚さの成形品を得難い。さらに、いずれの特許文献も増粘による効果については言及しているが、発泡成形品を効率よく生産するための方法や、発泡成型品の作製に適した熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物について、詳細は言及していない。

10

【 0 0 0 6 】

一方、特許文献 4 では、ポリエステルエラストマー組成物の熔融張力を制御し、かつゲルを抑制することにより、高品質な発泡成形体の製造方法が提案されている。しかし、発泡成形体の密度が高く、軽量化のために満足できるほどの低密度発泡体の製造には至っていない。さらに、発泡成形品として要求されるクッション性や反発性に関しては、全く考慮されていない。

20

【 0 0 0 7 】

ところで、自動車部品に好適に使用されるクッション材としては、クッション性のために硬度が低く、ヒステリシスロスが高いことに加えて、近年、薄肉化のために反発弾性率に優れる素材が求められている。特許文献 5 では、ヒステリシスロスと反発弾性を両立した軟質ウレタンフォームの製造方法が提案されているが、その製造方法は、簡便とは言い難い。また、ウレタンフォームは、燃焼時にシアン化ガス等が発生するため、環境汚染の課題がある。

【 先行技術文献 】

30

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 文献 】特開平 1 1 - 3 2 3 1 1 0 号公報

特開平 5 - 3 0 2 0 2 2 号公報

特開 2 0 0 9 - 2 9 8 9 5 号公報

特開 2 0 1 2 - 1 4 0 5 3 2 号公報

特開 2 0 0 6 - 0 0 8 7 7 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

40

本発明は、上記従来技術の現状に鑑みなされたものであり、軽量かつ心地良いクッション性を有し、反発弾性率に優れた熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体およびその製造方法、ならびに当該発泡成形体を得るための熱可塑性ポリエステルエラストマー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 】

【 0 0 1 0 】

本発明者は、上記目的を達成するため、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物の組成、及び熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体の発泡構造について鋭意検討した。その結果、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に特定量の発泡核剤及び可塑剤を配合し、当該組成物の流動性と熔融張力を調整することにより、良好な発泡成形性が得られ

50

ることを見出した。そして、当該熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を用いて発泡成形することにより、軽量で優れたクッション性と高い反発弾性率を有する熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体が見出されることを見出した。また、射出成形によって金型に熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を充填し、その後、金型のコアバックによってキャピティ拡張するプロセスを適用することで、良質な熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体を容易に製造できることを見出し、本発明の完成に至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

(1)

芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び / 又は脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルにより形成された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とが結合した熱可塑性ポリエステルエラストマー (A)、発泡核剤 (B)、及び可塑剤 (C) を含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物であって、

10

前記発泡核剤 (B) の含有量は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマー (A) 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 5 ~ 9 . 5 質量部であり、

前記可塑剤 (C) の含有量は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマー (A) 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 3 0 質量部である、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

(2)

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の含有量が 4 5 ~ 9 5 質量 % である (1) に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

20

(3)

発泡核剤 (B) は、炭素数 3 ~ 4 0 の有機カルボン酸金属塩である (1) 又は (2) に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

(4)

前記有機カルボン酸金属塩は、有機カルボン酸アルカリ金属塩である (3) に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

(5)

前記有機カルボン酸アルカリ金属塩のアルカリ金属が、リチウム、ナトリウム、又はカリウムである (4) に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

30

(6)

前記組成物の融点 + 1 0 の温度で測定した時の熔融張力が 5 0 ~ 2 0 0 m N である (1) ~ (5) 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組成物。

(7)

2 3 0 におけるメルトフローレートが 1 0 ~ 5 0 g / 1 0 m i n である (1) ~ (6) 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組成物。

(8)

(1) ~ (7) 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組成物から得られ、密度が 0 . 0 1 ~ 0 . 3 5 g / c m ³ であり、ヒステリシスロス荷重が 4 ~ 1 0 N であり、反発弾性率が 4 0 ~ 7 0 % であり、かつ硬度が 1 0 ~ 3 0 C である、熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体。

40

(9)

前記発泡成形体は、発泡層の両面に、厚み 1 0 0 ~ 8 0 0 μ m の非発泡スキン層を有するサンドイッチ構造を持ち、

前記発泡層は、平均セル径が 1 0 ~ 5 0 0 μ m の発泡セルを有しており、

前記発泡セルは、平均直径が 5 ~ 2 0 0 μ m の貫通孔を少なくとも 1 つ有しており、

前記発泡セルの平均断面積 (S a) と、前記発泡セルの断面における平均総貫通孔面積 (S b) との比 (S b / S a) が 0 . 1 ~ 0 . 4 である (8) に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体。

(1 0)

50

型締めされた複数の金型で形成されるキャビティ内に、熔融状態の前記熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を、化学発泡剤および／または超臨界状態の不活性ガスとともに射出、充填し、厚み100～800μmの非発泡スキン層が形成された段階で少なくとも一つの金型を型開き方向へ移動してキャビティの容積を拡大させることを特徴とする(8)又は(9)に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体の製造方法。

(11)

前記不活性ガスが、窒素である(10)に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体は、軽量性に優れるのみならず、心地良いクッション性と高い反発弾性率を有する。さらに、本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体は、高い発泡倍率にもかかわらず均一な発泡状態と、高い耐熱性、耐水性、成形安定性を持つため、高い信頼性が要求される部品にも適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の発泡成形体の製造方法の一例を説明するための概略構成図である。

【図2】Aは、実施例2の断面写真であり、Bは、比較例3の断面写真である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物、及び当該組成物から得られる熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体について詳述する。

【0015】

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)、発泡核剤(B)、及び可塑剤(C)を含有する。

【0016】

[熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)]

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、ハードセグメントとソフトセグメントが結合したものである。ハードセグメントは、ポリエステルにより形成される。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、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、テレフタル酸及び／又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)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ス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、例えば、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。これらは1種用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらは、ポリエステルエラストマーの融点を大きく低下させない範囲で用いることができ、その量は全ジカルボン酸の30モル%以下、好ましくは20モル%以下である。

【0017】

また、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)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及び／又は脂環族ジオールとしては、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が挙げられる。これらは1種用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、エチレングリコール及び／又は1,4-ブタンジオールが好ま

10

20

30

40

50

しい。

【 0 0 1 8 】

ハードセグメントのポリエステルを構成する単位としては、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）及び／又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）が、物性、成形性、コストパフォーマンスの観点から好ましい。

【 0 0 1 9 】

ハードセグメントを構成するポリエステルとして芳香族ポリエステルを事前に製造し、その後ソフトセグメントと共重合させる場合、前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。また、前記ポリエステルの数平均分子量は、10000 ~ 40000 であることが好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

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。

【 0 0 2 1 】

脂肪族ポリエーテルとしては、例えば、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。これらは 1 種用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、弾性特性の観点から、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール及び／又はポリ（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が好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

脂肪族ポリエステルとしては、例えば、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。これらは 1 種用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、弾性特性の観点から、ポリ（ ϵ - カプロラクトン）及び／又はポリブチレンアジペートが好ましい。

【 0 0 2 3 】

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 - オクタンジオールなどが挙げられる。これらは 1 種用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。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観点から、炭素数 5 ~ 12 の脂肪族ジオールが好ましい。

30

【 0 0 2 4 】

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。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ために用いられる、1, 6 - ヘキサジオールを用いた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 程度と低く、融点も 50 程度であるため、当該脂肪族ポリカーボネートジオールを用いた熱可塑性ポリエステルエラストマーは、低温特性が良好である。その他、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

40

50

- ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタンジオールを用いた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程度と十分に低いため、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。

【0025】

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、本発明の効果をより向上させる観点から、脂肪族ポリエーテルが好ましい。

【0026】

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、テレフタル酸は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。

【0027】

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、エラストマー特性が発現にくい場合がある。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、800~3000であることがより好ましく、1000~2500であることがさらに好ましい。

【0028】

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)において、ソフトセグメントの含有量は、45~95質量%が好ましく、より好ましくは55~90質量%、さらに好ましくは60~90質量%である。ソフトセグメントの含有量が45質量%よりも低いと、結晶性が高すぎるため、反発弾性に劣り、95質量%を超えると、結晶性が低下しすぎるため、発泡成形性に劣る傾向にある。

【0029】

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、公知の方法で製造することができ、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、及びソフトセグメントを触媒の存在下でエステル交換反応させ、得られた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とソフトセグメントを触媒の存在下でエステル化反応させ、得られた反応生成物を重縮合する方法、予めハードセグメントのポリエステルを作っておき、これにソフトセグメントを添加してエステル交換反応によりランダム化させる方法、ハードセグメントとソフトセグメントを鎖連結剤でつなぐ方法、さらに、ポリ(ϵ -カプロラクトン)をソフトセグメントに用いる場合は、ハードセグメントに ϵ -カプロラクトンモノマーを付加反応させる方法などが挙げられる。

【0030】

[発泡核剤(B)]

発泡核剤(B)は、発泡成形時に、エラストマーが溶融状態から発泡セルを形成する過程において、発泡セルが生じる起点となる核である。発泡核剤(B)を含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を発泡させることにより、均一で微細な発泡セルを有する発泡体を得られやすい。発泡核剤(B)は、均一で微細な発泡セルを形成する効果を有するものであれば特に限定されないが、熱可塑性ポリエステルエラストマーとの相溶性などの観点から、炭素数3~40の有機カルボン酸金属塩や無機粒子が好ましい。

【0031】

炭素数3~40の有機カルボン酸金属塩は、均一で微細な発泡セルを形成する観点、及び

10

20

30

40

50

特定の貫通孔を有する発泡セルを形成する観点から、炭素数 3 ~ 40 の脂肪族、脂環族、又は芳香族カルボン酸のアルカリ金属塩であることが好ましく、炭素数 3 ~ 40 の脂肪族アルカリ金属塩であることがより好ましい。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、及びリチウムが好ましく、特に好ましくはナトリウムである。

【0032】

前記脂肪族カルボン酸は、直鎖または分岐の脂肪族基にカルボキシル基が付いた化合物であり、結合の一部に、不飽和基、脂環族基、芳香族基、水酸基、及びリン酸エステル基などの置換基を有していても良い。前記脂肪族カルボン酸は、直鎖飽和脂肪族基にカルボキシル基が付いた化合物であることが好ましい。

【0033】

前記脂肪族カルボン酸は、プロピオン酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミスチリン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、及びモンタン酸から選択される 1 種以上であることが好ましい。アルカリ金属塩としては、前記熱可塑性ポリエステルエラストマー (A) に対する溶解性の観点、及び前記熱可塑性ポリエステルエラストマー (A) の末端カルボキシル基との相互作用により擬似架橋効果を生じさせて、発泡工程で発泡セルが生じる過程において、ポリエステルエラストマーの分子鎖が束縛される効果によって発泡セル同士の連結を抑制させる観点から、ナトリウム塩が好ましい。

【0034】

前記有機カルボン酸金属塩の炭素数は、融解性、及び熱可塑性ポリエステルエラストマー (A) との相溶性の観点から、3 ~ 20 であることが好ましく、少量の配合で発泡核数を増大できる観点から、3 ~ 13 であることがより好ましい。

【0035】

前記無機粒子は、熔融加工時に未熔融であり、冷却過程において発泡核となり得るものであれば、特に限定されないが、タルク及び炭酸カルシウムが好ましい。無機粒子の粒子径は 0.1 ~ 10 μm が好ましく、0.5 ~ 6 μm がより好ましい。粒子径が 10 μm を超える場合は、異物として作用し発泡成形時にボイドを発生させ、発泡成形体の品質を低下させるおそれがある。

【0036】

発泡核剤 (B) の含有量は、熱可塑性ポリエステルエラストマー (A) 100 質量部に対して 0.05 ~ 9.5 質量部であり、好ましくは 0.1 ~ 5.0 質量部であり、より好ましくは 0.5 ~ 2.0 質量部である。発泡核剤 (B) の含有量が 0.05 質量部未満であると、発泡核を形成する効果が少なく、目的とする発泡セルサイズの微細化及び均一性が得られにくい。発泡核剤 (B) の含有量が 9.5 質量部を超えると、発泡核剤 (B) が炭素数 3 ~ 40 の有機カルボン酸金属塩の場合、金属塩によるポリエステルエラストマーの擬似架橋作用が高く、発泡成形時の熔融粘度が高くなりすぎるため、発泡成形性に劣り、低密度の発泡成形体を得難くなる。また、発泡核剤 (B) が無機粒子の場合、発泡成形体の比重が高くなったり、目的とする柔軟性や反発弾性率が得られにくい。発泡核剤 (B) の含有量が上記範囲であれば、発泡セルの制御が容易になる。ここでいう発泡セルの制御とは、発泡核剤の配合により、発泡セル数が増えるために、発泡セルに加わる内圧が高くなり、効率良く気泡壁が破泡するようになることを意味する。すなわち、発泡核剤の添加により、クッション性に優れた発泡体を得られる。

【0037】

[可塑剤 (C)]

可塑剤 (C) は、熱可塑性ポリエステルエラストマー (A) の可塑化を促進させることにより、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に柔軟性と流動性を付与する化合物であれば特に限定されない。可塑剤 (C) としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジイソノニルフタレートなどのフタル酸エステル系可塑剤；トリクレジルホスフェート、トリエチルホスフェ

10

20

30

40

50

ート、トリブチルホスフェート、トリ - 2 - エチルヘキシルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリス - ジクロロプロピルホスフェートなどのリン酸エステル系可塑剤；トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ 2 - エチルヘキシルなどのトリメリット酸エステル系可塑剤；ジペンタエリスリトールエステル系可塑剤；ジオクチルアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルアゼレート、ジオクチルセバケート、メチルアセチルリシノレートなどの脂肪酸エステル系可塑剤；ピロメリット酸オクチルエステルなどのピロメリット酸エステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステルなどのエポキシ化可塑剤；アジピン酸エーテルエステル、ポリエーテルエステル、ポリエーテルなどのポリエーテル系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、ポリプロピレングリコールジベンゾエート、トリプロピレングリコールジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート、プロピレングリコールジベンゾエート、ジブチレングリコールジベンゾエート、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、グリセリルトリベンゾエート、ペンタエリスリトールテトラベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ポリエチレングリコールジベンゾエート、トリメチロールエタントリベンゾエートなどのベンゾエート系可塑剤などが挙げられる。これらは 1 種用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらのうち、トリメリット酸エステル系可塑剤及び / 又はピロメリット酸エステル系可塑剤が好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

20

熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）と発泡核剤（B）を含有する熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、微細な発泡セルを形成するため、高反発の発泡成形体を得やすい。発泡成形体が高反発である場合、心地良いクッション性の指標として用いられるヒステリシスロス荷重が小さくなったり、高硬度になるために、クッション性が劣る傾向にある。それに対し、前記組成物に可塑剤（C）を配合することにより、発泡セル壁の強度が下がり、発泡成形工程において発泡セルが効率良く適度に破泡し、ヒステリシスロス荷重が大きくなったり、適切な硬度となるため、心地良いクッション性を有する発泡成形体を得られる。

【 0 0 3 9 】

可塑剤（C）の含有量は、熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）100質量部に対して0.1～30質量部であり、好ましくは1～25質量部であり、より好ましくは1～20質量部であり、さらに好ましくは5～15質量部であり、特に好ましくは5～10質量部である。可塑剤（C）の含有量が0.1質量部未満の場合、目的とする流動性や柔軟化の効果が得られず、30質量部を超える場合、可塑剤が発泡成形体の表面にブリードアウトし、外観を損なうばかりか、発泡成形品としての特性を損なう傾向にある。

30

【 0 0 4 0 】

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて架橋剤を含有してもよい。架橋剤としては、熱可塑性ポリエステルエラストマー（A）が持つ水酸基やカルボキシル基と反応する架橋剤であれば特に限定されず、例えば、エポキシ系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、酸無水物系架橋剤、シラノール系架橋剤、メラミン樹脂系架橋剤、金属塩系架橋剤、金属キレート系架橋剤、及びアミノ樹脂系架橋剤などが挙げられる。なお、架橋剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

40

【 0 0 4 1 】

さらに、本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、発泡核剤（B）や可塑剤（C）以外にも、目的に応じて種々の添加剤を含有してもよい。添加剤の種類は特に限定されず、発泡成形に通常使用される各種添加剤を用いることができる。添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、硫黄系、燐系、及びアミン系などの酸化防止剤、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、トリアゾール系、ニッケル系、及びサリチル系などの光安定剤、滑剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤

50

、離型剤、帯電防止剤、過酸化剤などの分子調整剤、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、有機および無機系の顔料、難燃性付与や熱安定性付与の目的で使用される有機および無機系の燐化合物などが挙げられる。添加剤の添加量は、気泡の形成等を損なわない範囲で適宜選択することができ、通常の熱可塑性樹脂の成形に用いられる添加量を採用することができる。

【0042】

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、当該組成物の融点+10の温度で測定した時の溶融張力が、50~200mNであることが好ましい。溶融張力がこの範囲であることにより、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を発泡成形する際に、均一かつ所定サイズの発泡セルが形成され、さらに、発泡セルの構造を維持したまま、気泡壁の破壊が生じるため、発泡セルの表面に貫通孔が形成されること、つまり連続発泡セルの形成が容易になる。このような連続発泡構造により、後述する適切なヒステリシスロス荷重による心地良いクッション性と、高い反発弾性による底つき感のない好適なクッション性を有する発泡成形体を提供することが可能となる。前記観点から、溶融張力は、80~180mNであることが好ましく、より好ましくは100~150mNである。なお、溶融張力が50mNより低いと均一な発泡セルを形成することが出来ず、発泡体としての性能がばらつく傾向にあり、200mNよりも高いと発泡セルの気泡壁の破壊が生じにくくなり、反発弾性率が高くなり過ぎるため、ヒステリシスロス荷重が小さくなり、クッションとしての柔軟性に劣る傾向にある。

【0043】

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、230におけるメルトフローレート(MFR)が10~50g/10minであることが好ましい。メルトフローレートがこの範囲であることにより、発泡成形における流動性を確保し、均一な発泡状態となる。前記観点から、メルトフローレートは、より好ましくは12~40g/10minであり、さらに好ましくは14~30g/10minである。なお、メルトフローレートが10g/10min未満の場合には流動性が劣るため、薄肉成形が困難となり、50g/10minを超える場合には発泡成形時に、発泡剤が分離するため、ボイドが生じる傾向にある。

【0044】

[熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体]

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体(以下、「発泡成形体」ともいう。)は、前記熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を用いて得られるものである。本発明の発泡成形体は、表層に存在する非発泡スキン層と内層に存在する発泡層を備えている。前記発泡層は、均一で微細な発泡セルを有する構造体である。前記発泡セルは、表面に貫通孔を少なくとも1つ有している。

【0045】

本発明の発泡成形体は、通常、発泡層の両面に非発泡スキン層を有するサンドイッチ構造(換言すれば、発泡層が両面から非発泡スキン層で挟まれた構造)を持つ。発泡成形体のサイズは特に制限されないが、サンドイッチ構造の厚みは、1~30mm程度である。

【0046】

発泡層は、エラストマー連続相と発泡セルから構成される。エラストマー連続相とは、硬化した熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物で形成される、空洞をもたない部分を意味する。発泡セルは、均一でばらつきがない限り、セル径によって特性が異なる。高反発弾性を発現させるには、セル径が小さい方が有利であり、具体的には、平均セル径は10~500μmであることが好ましい。平均セル径が10μm未満である場合、発泡成形体の内圧が低くなり、非発泡スキン層形成時の圧力が不足し、ヒケ等により外観が悪くなる傾向にある。一方、平均セル径が500μmを超える場合、耐荷重性が低く、反発弾性率が低くなる傾向にある。また、セル径が小さくても密度が高ければ反発弾性に劣るため、後述する密度0.01~0.35g/cm³である発泡成形体で高反発弾性を発現しようとすると、平均セル径はより好ましくは100~400μmであり、さらに好ましくは2

00 ~ 400 μm である。非発泡スキン層に成形体内部より適当な圧力を与えることにより、平均セル径が前記範囲である発泡成形体を得ることができる。

【0047】

前記発泡セルの表面に存在する貫通孔の平均直径が5 ~ 200 μm である場合、発泡成形体は心地良いクッション性を有する。クッション性の指標としては、例えば、発泡成形体を圧縮した際のヒステリシスロス荷重を用いることができる。ヒステリシスロス荷重が4 ~ 10 Nである発泡成形体は、特に心地良いクッション性を有する。貫通孔の平均直径が200 μm を超える場合は、発泡成形体を圧縮した際のヒステリシスロス荷重が大きくなりすぎるため、へたりやすい傾向にある。一方、貫通孔の平均直径が5 μm 未満の場合は、発泡成形体を圧縮した際のヒステリシスロス荷重が小さくなりすぎるため、反発力を感じやすく、柔軟性に劣る傾向にある。貫通孔の平均直径は、好ましくは20 ~ 150 μm であり、より好ましくは50 ~ 120 μm であり、さらに好ましくは80 ~ 100 μm である。

10

【0048】

ここで、前記発泡セルの平均断面積 (S_a) と、前記発泡セルの断面における平均総貫通孔面積 (S_b) との比 (S_b / S_a) は、発泡セルの表面積に対する貫通孔の総面積の割合を示す指標となる。なお、平均総貫通孔面積 (S_b) は、貫通孔の平均面積と前記発泡セルの断面に見られる貫通孔の平均個数との積で表される。 S_b / S_a が大きい場合は、発泡セルの表面積に対する貫通孔の総面積の割合 (以下、「貫通孔率」ともいう。) が大きいことを示し、 S_b / S_a が小さい場合は、貫通孔率が小さいことを示す。貫通孔率が大きくなると、圧縮した際に発泡セル内圧が拡散するため、ヒステリシスロス荷重が大きくなり、貫通孔率が小さくなると、発泡セル内圧が加わりやすく、反発弾性率が向上するものと思われる。

20

【0049】

本発明の発泡成形体において、 S_b / S_a は0.1 ~ 0.4であることが好ましい。それにより、適切なヒステリシスロス荷重と高い反発弾性率を両立することができ、優れた発泡成形体となる。 S_b / S_a が0.4よりも大きい場合は、高いヒステリシスロス荷重を得ることが出来るが、へたりが大きくなったり、反発弾性率が小さくなるため、高荷重を加えた際に底つき感が発生したり、発泡成形体を薄肉化した際に底つき感が発生するおそれがある。一方、 S_b / S_a が0.1未満の場合は、高い反発弾性率を得ることが出来るが、ヒステリシスロス荷重が小さくなるため、クッションとしての柔軟性が得られない。 S_b / S_a は、より好ましくは0.15 ~ 0.35であり、さらに好ましくは0.20 ~ 0.30である。

30

【0050】

非発泡スキン層は、発泡層に積層されている。非発泡スキン層の厚みは100 ~ 800 μm であることが好ましい。非発泡スキン層の厚みが100 μm 未満である場合には、良好な外観が得られない傾向があり、一方、800 μm を超えると、発泡層の比重が低くなりすぎるため、後述する密度0.01 ~ 0.35 g / cm^3 である発泡成形体を均一なセル構造で得られない傾向がある。非発泡スキン層の厚みは、より好ましくは200 ~ 600 μm であり、さらに好ましくは300 ~ 400 μm である。

40

【0051】

本発明の発泡成形体を圧縮した際のヒステリシスロス荷重は、4 ~ 10 Nであることが好ましい。ヒステリシスロス荷重が4 N未満の場合は、反発力が強すぎるため、クッションとしての柔軟性が得られにくい傾向があり、一方、10 Nを超える場合は、発泡成形体がへたりやすくなる傾向がある。ヒステリシスロス荷重は、より好ましくは4 ~ 9 Nであり、さらに好ましくは4 ~ 8 Nであり、特に好ましくは5 ~ 7 Nである。

【0052】

本発明の発泡成形体の反発弾性率は、40 ~ 70 %であることが好ましい。反発弾性率が40 %未満の場合は、発泡成形体に高荷重を加えた際に底つき感が発生したり、発泡成形体を薄肉化した際に底つき感が発生するおそれがあり、一方、70 %を越える場合は、反

50

発力が強すぎるために、クッションとしての柔軟性が得られにくい。発泡成形体の反発弾性率は、より好ましくは45～65%であり、さらに好ましくは50～65%であり、特に好ましくは52～63%である。

【0053】

本発明の発泡成形体の密度は、 $0.01 \sim 0.35 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。一般的なポリエステルエラストマーの密度は $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 程度であるから、本発明の発泡成形体は十分に軽量化されていると言える。発泡成形体の密度が 0.01 g/cm^3 未満であると、十分な強度が得られず、機械的特性に劣る傾向にあり、 0.35 g/cm^3 を超えると、十分な柔軟性が得られず、反発弾性に劣る傾向にある。優れた強度と高反発弾性率を両立させるために、発泡成形体の密度は、より好ましくは $0.01 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ であり、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ であり、特に好ましくは $0.2 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ である。

10

【0054】

本発明の発泡成形体の硬度は、 $10 \sim 30 \text{ C}$ であることが好ましい。発泡成形体の硬度が 10 C 未満の場合は、発泡成形体に高荷重を加えた際に底つき感が発生したり、発泡成形体を薄肉化した際に底つき感が発生するおそれがあり、一方、 30 C を越える場合は、クッションとしての柔軟性が得られにくい。発泡成形体の硬度は、より好ましくは $15 \sim 25 \text{ C}$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 25 \text{ C}$ であり、特に好ましくは $20 \sim 23 \text{ C}$ である。

【0055】

本発明の発泡成形体の製造方法は特に限定されないが、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に高压ガスを含浸させた後、減圧する（圧力を解放する）発泡方法が好ましい。なかでも、成形サイクル性やコストに優れ、均質な発泡成形体を得られる製造方法として、発泡剤と熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を熔融混合して射出成形する際に、キャピティの容積を拡張させて発泡成形体を得る方法が好ましい。具体的には、図1に示すように、型締めされた複数の金型1、2で形成されるキャピティ3内に、熔融状態の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を化学発泡剤および/または超臨界状態の不活性ガス（以下、まとめて「発泡剤」と称することもある。）とともに射出、充填し、表層に厚み $100 \sim 800 \mu\text{m}$ の非発泡スキン層が形成された段階で少なくとも一つの金型2を型開き方向へ移動してキャピティ3の容積を拡大させることにより、発泡成形体を得る方法である。詳しくは、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物と発泡剤とをキャピティ3内に充填後、所定の温度で冷却することにより、キャピティ3内に充填された熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物の表層に非発泡スキン層が形成される。この非発泡スキン層が所定の厚み（例えば、 $100 \sim 800 \mu\text{m}$ ）になった段階で、金型2を型開き方向へ移動してキャピティ3の容積を拡大させる。なお、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物と発泡剤は、キャピティ3内に充填する前に、射出成形機4の可塑化領域4aで混合しておくことができる。上記のように発泡成形をする際に、発泡剤の添加量、成形温度、冷却時間、組成物が充填されてからコアバックするまでの時間（コアバック遅延時間）、及びコアバックし始めから完了までの時間（コアバック移行時間）を材料に応じて適宜調整することで、目的の非発泡スキン層、発泡セルサイズ、及びセル表面の貫通孔を有する発泡成形体を得ることが出来る。発泡剤の添加量が少ない場合には、熔融時の加圧状態から射出成形時の減圧過程において、減圧効果が少なく、発泡セルが拡大し易い傾向にある。一方、発泡剤の添加量が多い場合には、発泡セルの内圧が高くなるため、気泡壁が破壊されやすい傾向にあるが、エラストマーの熔融張力が低い場合、粗大発泡セルが発生したり、均一な発泡セルが形成されにくい。

20

30

40

【0056】

前記化学発泡剤は、発泡核となるガス成分であり、もしくはその発生源として成形機の熔融ゾーンで熔融している組成物に添加するものである。化学発泡剤としては、例えば、炭酸アンモニウム、及び重炭素酸ソーダ等の無機化合物；アゾ化合物、スルホヒドラジド化合物、ニトロソ化合物、及びアジド化合物等の有機化合物が使用できる。上記アゾ化合物としては、ジアゾカルボンアミド（ADCA）、2,2-アゾイソブチロニトリル、アゾ

50

ヘキサヒドロベンゾニトリル、及びジアゾアミノベンゼン等が例示でき、これらの中で、ADC Aが好ましく用いられる。上記スルホヒドラジド化合物としては、ベンゼンスルホヒドラジド、ベンゼン1,3-ジスルホヒドラジド、ジフェニルスルホン-3,3-ジスルホヒドラジド、及びジフェニルオキシド-4,4-ジスルホヒドラジド等が例示できる。上記ニトロソ化合物としては、N,N-ジニトロソペンタエチレントトラミン(DNPT)等が例示できる。上記アジド化合物としては、テレフタルアジド、及びP-第三ブチルベンズアジド等が例示できる。

【0057】

発泡剤として化学発泡剤を用いる場合、化学発泡剤は、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に均一に分散させるために、当該化学発泡剤の分解温度よりも融点が高い熱可塑性樹脂をベース材とした発泡剤マスターバッチとして使用することもできる。ベース材となる熱可塑性樹脂は、化学発泡剤の分解温度より低い融点であれば特に制限なく、例えば、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等が挙げられる。この場合、化学発泡剤と熱可塑性樹脂の配合比率は、熱可塑性樹脂100質量部に対して化学発泡剤が10~100質量部であるのが好ましい。化学発泡剤が10質量部未満の場合は、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に対するマスターバッチの量が多くなりすぎて、発泡成形体の物性低下が起こる可能性がある。化学発泡剤が100質量部を超えると、化学発泡剤の分散性の問題によりマスターバッチ化が困難になる。

10

【0058】

発泡剤として超臨界状態の不活性ガスを用いる場合、不活性ガスとしては、二酸化炭素および/または窒素が使用可能である。発泡剤として超臨界状態の窒素を使用する場合、窒素の添加量は、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物100質量部に対して0.4~1.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.4~0.8質量部であり、さらに好ましくは0.5~0.7質量部である。上記条件にて発泡成形することで、適切なヒステリシスロス荷重と高い反発弾性率を両立する発泡成形体を得ることが出来る。

20

【0059】

なお、発泡剤として用いられる超臨界状態の二酸化炭素または窒素は単独で利用できるが、二酸化炭素と窒素を混合して使用してもよい。熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に対して、窒素はより微細な発泡セルを形成するのに適している傾向があり、二酸化炭素はガスの注入量をより多くすることができるため、より高い発泡倍率を得るのに適している。二酸化炭素と窒素の混合比率は、モル比で1:9~9:1の範囲であることが好ましい。

30

【0060】

本発明で使用する発泡剤としては、均一な発泡セルを形成し、かつ発泡セルの表面に貫通孔を形成するという観点から、超臨界状態の窒素がより好ましい。

【0061】

溶融状態の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を発泡剤とともにキャビティ3内に射出するには、射出成形機4の可塑化領域4a内で溶融状態の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物と発泡剤とを混合すればよい。発泡剤として超臨界状態の二酸化炭素および/または窒素を用いる場合には、例えば、図1に示すように、ガスボンベ5から気体状態の二酸化炭素および/または窒素を直接あるいは昇圧ポンプ6で加圧して射出成形機4内に注入する方法等が採用できる。二酸化炭素および/または窒素は、溶融状態の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物中への溶解性、浸透性、及び拡散性の観点から、射出成形機の内部で超臨界状態となっている必要がある。

40

【0062】

ここで、超臨界状態とは、気相と液相とを生じている物質の温度および圧力を上昇させる際に、ある温度域および圧力域で前記気相と液相との区別をなくし得る状態のことをいい、この時の温度、圧力を臨界温度、臨界圧力という。すなわち、超臨界状態において、物質は気体と液体の両方の特性を併せ持つので、この状態で生じる流体を臨界流体という。このような臨界流体は、気体に比べて密度が高く、液体に比べて粘性が小さいため、物質

50

中をきわめて拡散しやすいという特性を有する。

【実施例】

【 0 0 6 3 】

本発明の効果を実証するために以下に実施例を挙げるが、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。

【 0 0 6 4 】

実施例、比較例においては下記の原料を用いた。

[熱可塑性ポリエステルエラストマー (A)]

(ポリエステルエラストマー A - 1)

特開平 9 - 5 9 4 9 1 号公報に記載の方法に準じて、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 2 0 0 0 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、ソフトセグメント含有量が 7 8 質量 % のポリエステルエラストマー A -
1 を製造した。

10

(ポリエステルエラストマー A - 2)

特開平 9 - 5 9 4 9 1 号公報に記載の方法に準じて、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 2 0 0 0 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、ソフトセグメント含有量が 7 2 質量 % のポリエステルエラストマー A -
2 を製造した。

(ポリエステルエラストマー A - 3)

特開平 9 - 5 9 4 9 1 号公報に記載の方法に準じて、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 1 0 0 0 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、ソフトセグメント含有量が 5 9 質量 % のポリエステルエラストマー A -
3 を製造した。

20

【 0 0 6 5 】

[発泡核剤 (B)]

B - 1 : カプリル酸ナトリウム (日東化成工業 (株) 社製、融点 2 2 0)

B - 2 : ステアリン酸ナトリウム (日本油脂 (株) 社製、融点 2 3 0)

B - 3 : ステアリン酸マグネシウム (淡南化学工業 (株) 社製、融点 1 3 5)

B - 4 : タルク (林化成 (株) 社製、K C M 7 5 0 0、粒径 5 . 8 μ m)

【 0 0 6 6 】

[可塑剤 (C)]

C - 1 : トリメリット酸エステル系可塑剤 (アデカサイザー C - 8、A D E K A 社製)

C - 2 : ピロメリット酸エステル系可塑剤 (アデカサイザー U L - 1 0 0、A D E K A 社
製)

30

【 0 0 6 7 】

[その他の添加剤]

離型剤 : リコルブ W E 4 0 (クラリアント社製)

ヒンダードフェノール系酸化防止剤 : I r g a n o x 1 0 1 0 (B A S F 社製)

リン系酸化防止剤 : アデカスタブ P E P 3 6 (A D E K A 社製)

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 : チヌビン 2 3 4 (B A S F 社製)

ヒンダードアミン系光安定剤 : キマソープ 9 4 4 F D (B A S F 社製)

40

【 0 0 6 8 】

[熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物]

表 1 に記載の原料を表 1 に記載の配合で配合し、シリンダー温度 2 0 0 、滞留時間 9 0
秒にて熔融混練した後、ペレット化して熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物 1 ~ 1
4 を得た。

【 0 0 6 9 】

[熔融張力]

作製した熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物 1 ~ 1 4 の熔融張力は、株式会社東洋
精機製作所製の「キャピログラフ 1 D」を使用して測定した。具体的には、直径 1 m m、

50

長さ10mmのキャピラリーより、10mm/minの一定速度で押し出された前記組成物を引き取り速度0~200mm/minまで増速率1minで引き取り、破断した際の最大張力を測定した。なお、測定温度は、前記組成物の融点+10にて実施した。

【0070】

[MFR]

作製した熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物1~14のMFR(メルトフローレート)は、ASTM D1238に記載されている測定法に準じて、荷重2,160g、測定温度230にて測定した。

【0071】

[融点]

作製した熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物1~14の融点は、セイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量分析計「DSC220型」を使用して測定した。具体的には、測定試料5mgをアルミパンに入れ、蓋を押さえて密封し、窒素中にて250で2分間溶融した後、降温速度20/分で50まで降温し、さらに50から250まで20/分で昇温し、サーモグラム曲線を測定した。得られたサーモグラム曲線から、融解による吸熱ピークを求め、これを融点とした。

【0072】

[実施例1~10、比較例1~4]

作製した熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物1~14を用いて上述した金型拡張法にて発泡成形体を作製した。金型としては、型締めすると幅100mm、長さ100mm、厚み1.5mmのキャビティを形成することができ、型開き方向へコアバックさせると同幅、同長さで厚みが1.5mm+コアバック量(mm)であるキャビティを形成することができる固定用金型および稼働用金型からなる平板作製用金型を用いた。具体的には、金型の型締め力が1800kN、スクリー径40mm、スクリーストローク180mmのスクリーを持つ電動射出成形機の可塑化領域に、原料と超臨界状態の窒素を0.6質量部注入し、シリンダー温度230、表面温度50に温調された金型に射出充填後、射出外圧と内部からの発泡圧力によって100~800μmの非発泡スキン層が形成された段階で、稼働用金型を型開き方向へ、コアバック量6.5mm移動させて、キャビティの容積を拡大させて、発泡成形体を作製した。

【0073】

作製した発泡成形体について、下記の評価を行った。結果を表1に示す。

【0074】

[ヒステリシスロス荷重]

長さ100mm、幅100mmの発泡成形体(上記で得られた発泡成形体)の中央をφ20mmの加圧板により、23下、1mm/分の圧縮速度にて30Nの荷重を加えた後に、同じ速度で加圧板を戻し、力-たわみ曲線を作図した。たわみ時における荷重を加える際にかかる荷重と、荷重を取り除く際にかかる荷重との差のうち、最大値をヒステリシスロス荷重とした。

【0075】

[反発弾性率]

JIS K 6400に記載されている方法にて測定を実施した。手動計測試験機を用い、規定高さから試験片に鋼球を落下させ、跳ね返った最大高さを読み取った。1分間以内に3回の測定を行い、その中央値を求め、反発弾性率を算出した。

【0076】

[硬度]

長さ100mm、幅100mmの発泡成形体(上記で得られた発泡成形体)の中央をJIS K 7312:1996に準拠し、C型硬度計(高分子計器(株)、アスカーゴム硬度計C型)を用いて測定した。

【0077】

[密度(見かけ密度)]

10

20

30

40

50

発泡成形体の寸法をノギスで測定し、その質量を電子天秤にて測定し、次式により算出した。

密度 (g / cm^3) = 試験片の質量 / 試験片の体積

【 0 0 7 8 】

[発泡セルの平均セル径及び平均断面積 (S_a)、貫通孔の平均個数、平均直径、及び平均面積、発泡セルの断面における平均総貫通孔面積 (S_b)]

発泡成形体の発泡層の断面を日立ハイテクノロジーズ製の走査電子顕微鏡 S U 1 5 1 0 で撮影した。得られた発泡層の断面写真を画像処理し、発泡層の断面中央領域 (厚み方向の中心部の領域) における任意の箇所において、1 0 0 個の発泡セルの円相当径をノギスで測定し、その平均値を求めた。任意の3箇所において上記測定を行い、3箇所における各平均値をさらに平均した値を発泡セルの平均セル径とした。そして、得られた平均セル径から発泡セルの平均断面積 (S_a) を求めた。

10

一方、上記で観察した発泡セル300個の断面に見られる全ての貫通孔の数をカウントし、発泡セル1つ当たりの断面に見られる貫通孔の平均個数を算出した。また、前記発泡セル300個の断面に見られる全ての貫通孔の円相当径をノギスで測定し、その平均値を貫通孔の平均直径とした。得られた平均直径から貫通孔の平均面積を求めた。そして、下記式により、発泡セルの断面における平均総貫通孔面積 (S_b) を求めた。

平均総貫通孔面積 (S_b) = (貫通孔の平均面積) × (発泡セルの断面に見られる貫通孔の平均個数)

【 0 0 7 9 】

20

[非発泡スキン層の厚み]

発泡成形体の断面を日立ハイテクノロジーズ製の走査電子顕微鏡 S U 1 5 1 0 で撮影した。得られた発泡成形体の断面写真を画像処理し、表層部にみられる一体化した非発泡層の厚みを測定し、得られた測定値を非発泡スキン層の厚みとした。

【 0 0 8 0 】

30

40

50

【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	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(A)	組成物													
	A-1	ポリエスチルエラストマー	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-2	ポリエスチルエラストマー	質量部						100					
	A-3	ポリエスチルエラストマー	質量部							100				
	ソフトセグメント含有量	質量%	78	78	78	78	78	78	72	59	78	78	78	78
(B)	B-1	カザリ酸ナトリウム	質量部	1	0.1		1	1	1	1	0.01		1	1
	B-2	ステアリン酸ナトリウム	質量部									10		
	B-3	ステアリン酸マグネシウム	質量部			1								
	B-4	タルク	質量部				1							
(C)	C-1	トリメリット酸エステル系可塑剤	質量部	5	10	10	10	20	20	25	20	20	0.05	35
	C-2	ヒロメリット酸エステル系可塑剤	質量部				10							
	リコリンWIE40 (難型剤)	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Irganox1010 (ヒンダーフェノール系酸化防止剤)	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
その他の添加剤	アヂカスタブPEP36 (リン系酸化防止剤)	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	チスピン234 (ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	キマゾーブ944FD (ヒンダードアミン系光安定剤)	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	溶解張力	mN	168	155	101	158	92	123	125	115	64	205	172	45
発泡成形体の特性	MFR	g/10min	12	15	33	13	32	19	18	21	44	8	9	53
	融点(Tm)	°C	148	149	153	150	153	145	167	165	157	145	148	146
	発泡成形体の厚み	mm	8.6	8.3	8.4	8.5	8.5	8.4	8.5	8.4	8.6	4.5	8.5	8.6
	非発泡スキン層の厚み	μm	380	390	340	380	330	400	420	410	290	430	370	340
	発泡セルの平均セル径	μm	297	303	327	299	311	283	281	279	453	185	245	465
	発泡セルの平均断面積(Sa)	mm ²	0.069	0.072	0.084	0.070	0.076	0.068	0.062	0.061	0.161	0.027	0.047	0.170
	発泡セルの断面に見られる貫通孔の平均個数	個	2.5	2.9	2.3	2.8	2.6	3.1	2.2	1.9	2.7	0.1	0.6	3.5
	貫通孔の平均直径	μm	92	93	80	89	85	90	93	83	168	76	77	142
	貫通孔の平均面積	mm ²	0.007	0.007	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.005	0.022	0.005	0.005	0.016
	平均総貫通孔面積(Sb)	mm ²	0.017	0.020	0.012	0.017	0.015	0.018	0.020	0.010	0.060	0.000	0.003	0.055
	Sb/Sa		0.240	0.273	0.138	0.248	0.194	0.289	0.241	0.168	0.371	0.017	0.059	0.325
	密度(見かけ密度)	g/cm ³	0.22	0.24	0.24	0.21	0.22	0.21	0.22	0.23	0.21	0.37	0.21	0.23
	ヒステリシスロス荷重	N	5.5	5.8	4.2	5.3	4.5	6.3	5.5	4.2	10.8	0.8	1.1	12.5
	反発弾性率	%	55	52	63	56	59	53	52	56	41	70	71	29
	硬度	C	28	23	23	23	24	20	28	28	22	47	27	18
備考														

【0081】

表 1 から明らかなように、本発明の範囲内である実施例 1 ～ 10 はいずれも、軽量、柔軟性かつヒステリシスロス荷重に優れ、また高い反発弾性を示す。発泡核剤 (B) の含有量が少ない比較例 1 は、ヒステリシスロス荷重が大きすぎるため、へたりやすい。発泡核剤 (B) の含有量が多い比較例 2 は、溶融張力が高過ぎるため、コアバック量に対して厚みが追従しておらず、発泡成形体の密度が高く、ヒステリシスロス荷重が小さく、ブリードアウトが発生している。可塑剤の含有量が少ない比較例 3 は、ヒステリシスロス荷重が小さいだけでなく、反発弾性率が高過ぎるためにクッション性に劣る。可塑剤の含有量が多い比較例 4 は、溶融張力が低過ぎるため発泡セルが不均一であり、ヒステリシスロス荷重

10

20

30

40

50

が高過ぎる及び反発弾性率が低過ぎるため底付き感が発生し、クッションとしての性能を満足出来ない。

【 0 0 8 2 】

また、実施例 2 及び比較例 3 より得られた発泡成形体を切断し、断面を走査型電子顕微鏡により観察した。実施例 2 の発泡成形体（発泡層）の断面写真（40 倍）を図 2 A に示し、比較例 3 の発泡成形体（発泡層）の断面写真（40 倍）を図 2 B に示す。図 2 A 及び B より、実施例 2 では、均一な発泡セルの表面に均一かつ多数の貫通孔が形成されているのに対し、比較例 3 では、発泡セルの表面に貫通孔がほとんどないことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 3 】

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体は、軽量性に優れるのみならず、心地よいクッション性と優れた反発弾性率を有する。さらに、本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体は、高い発泡倍率にもかかわらず均一な発泡構造と、高い耐熱性、耐水性、成型安定性を持つため、高い信頼性が必要な部品、例えば、自動車部品、電気・電子部品、及びスポーツ部品などに好適に用いられる。

【符号の説明】

【 0 0 8 4 】

- 1 金型（固定用）
- 2 金型（稼働用）
- 3 キャビティ
- 4 射出成形機
- 4 a 可塑化領域
- 5 ガスポンプ
- 6 昇圧ポンプ
- 7 圧力制御バルブ

10

20

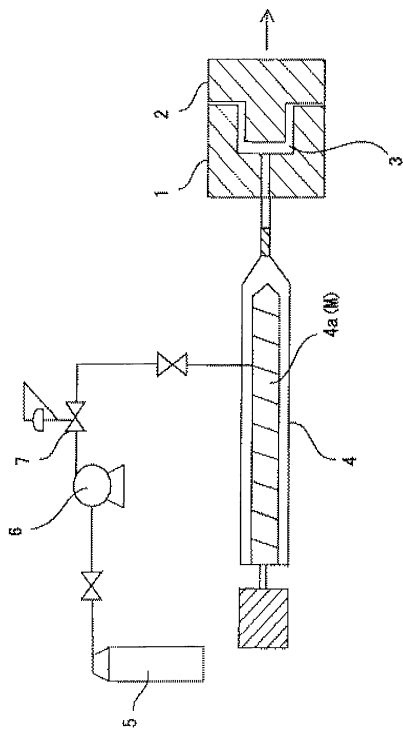
30

40

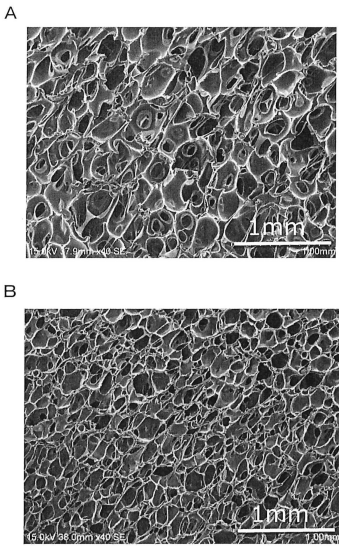
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 0 0 4 7 2 9 (J P , A)
 特開昭 6 3 - 2 3 3 8 0 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 4 5 1 2 0 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
 B 2 9 C 4 4 / 0 0 - 4 4 / 6 0 ; 6 7 / 2 0 - 6 7 / 2 0