

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-302902

(P2007-302902A)

(43) 公開日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.

C08J 9/32 (2006.01)

F I

C08J 9/32 CES

テーマコード (参考)

4F074

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-193198 (P2007-193198)	(71) 出願人	000250384
(22) 出願日	平成19年7月25日 (2007.7.25)		リケンテクノス株式会社
(62) 分割の表示	特願2002-149937 (P2002-149937) の分割		東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
原出願日	平成14年5月24日 (2002.5.24)	(74) 代理人	100101856
(31) 優先権主張番号	特願2001-198892 (P2001-198892)		弁理士 赤澤 日出夫
(32) 優先日	平成13年6月29日 (2001.6.29)	(74) 代理人	100101111
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 ▲橋▼場 満枝
(31) 優先権主張番号	特願2001-316542 (P2001-316542)	(72) 発明者	田坂 道久
(32) 優先日	平成13年10月15日 (2001.10.15)		東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		リケンテクノス株式会社内
		(72) 発明者	水野 廣樹
			東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
			リケンテクノス株式会社内
		Fターム(参考)	4F074 AA17 AA25 BA20 BA72 BA73
			BA91 CA26 CB76 DA02 DA33
			DA36 DA39 DA40 DA57 DA58

(54) 【発明の名称】 発泡性熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安定した発泡体を得る発泡性熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 (a) オレフィン系樹脂またはオレフィン系ゴム(ただし、前記オレフィン系樹脂及びオレフィン系ゴムは、融点又は軟化点が140 以下である): (a) ~ (c) の合計を100重量部として、10~90重量部、(b) 120~300 の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセル: (a) ~ (c) の合計を100重量部として、9~85重量部、及び(c) 100 における(0.5g/1000cm²)/h以上の蒸発速度を有する組成物: (a) ~ (c) の合計を100重量部として、1~50重量部、ただし(c) が水及び/または水分含有組成物である場合は、1~30重量部を含有する発泡性熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) オレフィン系樹脂またはオレフィン系ゴム(ただし、前記オレフィン系樹脂及びオレフィン系ゴムは、融点又は軟化点が140以下である): (a)~(c)の合計を100重量部として、10~90重量部、(b)120~300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセル: (a)~(c)の合計を100重量部として、9~85重量部、及び(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物: (a)~(c)の合計を100重量部として、1~50重量部、ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、1~30重量部を含有する発泡性熱可塑性エラストマー組成物。

10

【請求項 2】

(a) オレフィン系樹脂またはオレフィン系ゴム(ただし、前記オレフィン系樹脂及びオレフィン系ゴムは、融点又は軟化点が140以下である): (a)~(c)の合計を100重量部として、10~90重量部、(b)120~300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセル: (a)~(c)の合計を100重量部として、9~85重量部、(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物: (a)~(c)の合計を100重量部として、1~50重量部、ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、1~30重量部、及び(d)熱可塑性樹脂: (a)~(c)と(d)の合計を100重量部として、50~99重量部を含有する発泡性熱可塑性エラストマー組成物。

20

【請求項 3】

(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物が、炭化水素、酸素含有化合物、水、及び水分含有組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種の組成物であることを特徴とする請求項1または2に記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

(a) オレフィン系樹脂またはオレフィン系ゴム(ただし、前記オレフィン系樹脂及びオレフィン系ゴムは、融点又は軟化点が140以下である): (a)~(c)の合計を100重量部として、10~90重量部と、(b)120~300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセル: (a)~(c)の合計を100重量部として、9~85重量部と、(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物: (a)~(c)の合計を100重量部として、1~50重量部、ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、1~30重量部とを、140以下で混練することを特徴とする発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

30

【請求項 5】

第1工程として、(a) オレフィン系樹脂またはオレフィン系ゴム(ただし、前記オレフィン系樹脂及びオレフィン系ゴムは、融点又は軟化点が140以下である): (a)~(c)の合計を100重量部として、10~90重量部と、(b)120~300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセル: (a)~(c)の合計を100重量部として、9~85重量部と、(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物: (a)~(c)の合計を100重量部として、1~50重量部、ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、1~30重量部とを、140以下で混練し、(a)~(c)を含有する樹脂組成物を得、第2工程として、得られた上記(a)~(c)を含有する樹脂組成物を(d)熱可塑性樹脂に添加して混練することを特徴とする発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

40

【請求項 6】

(a)~(c)を含有する樹脂組成物/(d)熱可塑性樹脂との割合(重量比)が1.0/99.0~50/50であることを特徴とする請求項5に記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項 7】

50

(c) 100 における $(0.5 \text{ g} / 1000 \text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物が、炭化水素、酸素含有化合物、水、及び水分含有組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種の組成物であることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項 8】

混練が、ニーダー装置を用いる混練であることを特徴とする請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項 9】

請求項 2 または 3 に記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物を発泡させてなる、発泡成形体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡性熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法に関し、特に、熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡性熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、樹脂の断熱性、遮音性、衝撃吸収性等の向上及び軽量化のために、樹脂を発泡させることが行われている。これらの発泡体は、建材用ガasket、床材、配管保護材、靴底、ドアパッキン、スポーツ用品、グリップ、玩具、防振材、断熱材、遮音材、衝撃吸収材などに使用されている。

20

【0003】

上記の発泡体の製造法としては、特許文献 1 (特開昭 59 - 1541 号公報) にエチレン - α - オレフィン系共重合体ゴムに発泡剤を内包させて熱可塑性中空樹脂を得る方法が開示されている。この場合の発泡方法としては、ニトロソ化合物、アゾ化合物、尿素化合物などの発泡剤を用いる方法によるが、これらの発泡剤を用いたものは、発泡状態が安定せず、気泡の大きさが不均一で、連続的に発泡した成形品を得ることができないという問題がある。

【0004】

また、特許文献 2 (特開昭 59 - 196328 号公報) には、ゴムまたはゴム弾性物質に殻壁材として熱可塑性物質を用い、熱により殻壁材を膨張させる特徴を有する芯物質を内包するマイクロカプセルを配合した発泡成形用ゴム組成物が開示されている。さらに、特許文献 3 (特開平 4 - 246440 号公報) には、ゴム状重合体に膨張開始温度が 120 以上であり、かつアクリルニトリル共重合体を殻壁として低沸点炭化水素を内包する熱膨張マイクロカプセルを配合することを特徴とするゴム組成物が開示されている。これらの熱膨張マイクロカプセルを用いる方法でも、発泡の状態が安定せず、気泡の大きさが均一で、連続的に発泡した成形品を得ることが困難である。さらに、ゴム物質として、加硫ゴムを用いる場合には、成形方法が、プレス成形方法に限定されるという問題がある。

30

【特許文献 1】特開昭 59 - 1541 号公報

40

【特許文献 2】特開昭 59 - 196328 号公報

【特許文献 3】特開平 4 - 246440 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、上記問題点に鑑み、熱膨張マイクロカプセルを配合する発泡体の製造において、安定した発泡体を得る発泡性熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

50

本発明者らは、上記課題を解決すべく種々の検討を行った結果、特定の融点又は軟化点を有するオレフィン系樹脂と120～300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセルと揮発性組成物とを含有する樹脂組成物を熱可塑性樹脂に配合した組成物が安定した発泡体を得る発泡性熱可塑性エラストマー樹脂組成物となり、特に、特定の温度以下で、2段階混練することにより安定した発泡体用エラストマー組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

請求項1に記載の発明は、(a)オレフィン系樹脂またはオレフィン系ゴム(ただし、前記オレフィン系樹脂及びオレフィン系ゴムは、融点又は軟化点が140以下である) : (a)～(c)の合計を100重量部として、10～90重量部、(b)120～300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセル : (a)～(c)の合計を100重量部として、9～85重量部、及び(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物 : (a)～(c)の合計を100重量部として、1～50重量部、ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、1～30重量部を含有する発泡性熱可塑性エラストマー組成物である。

請求項2に記載の発明は、(a)オレフィン系樹脂またはオレフィン系ゴム(ただし、前記オレフィン系樹脂及びオレフィン系ゴムは、融点又は軟化点が140以下である) : (a)～(c)の合計を100重量部として、10～90重量部、(b)120～300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセル : (a)～(c)の合計を100重量部として、9～85重量部、(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物 : (a)～(c)の合計を100重量部として、1～50重量部、ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、1～30重量部、及び(d)熱可塑性樹脂 : (a)～(c)と(d)の合計を100重量部として、50～99重量部を含有する発泡性熱可塑性エラストマー組成物である。

請求項3に記載の発明は、(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物が、炭化水素、酸素含有化合物、水、及び水分含有組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種の組成物であることを特徴とする請求項1または2に記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物である。

請求項4に記載の発明は、(a)オレフィン系樹脂またはオレフィン系ゴム(ただし、前記オレフィン系樹脂及びオレフィン系ゴムは、融点又は軟化点が140以下である) : (a)～(c)の合計を100重量部として、10～90重量部と、(b)120～300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセル : (a)～(c)の合計を100重量部として、9～85重量部と、(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物 : (a)～(c)の合計を100重量部として、1～50重量部、ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、1～30重量部とを、140以下で混練することの特徴とする発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法である。

請求項5に記載の発明は、第1工程として、(a)オレフィン系樹脂またはオレフィン系ゴム(ただし、前記オレフィン系樹脂及びオレフィン系ゴムは、融点又は軟化点が140以下である) : (a)～(c)の合計を100重量部として、10～90重量部と、(b)120～300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセル : (a)～(c)の合計を100重量部として、9～85重量部と、(c)100における $(0.5\text{ g} / 1000\text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物 : (a)～(c)の合計を100重量部として、1～50重量部、ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、1～30重量部とを、140以下で混練し、(a)～(c)を含有する樹脂組成物を得、第2工程として、得られた上記(a)～(c)を含有する樹脂組成物を(d)熱可塑性樹脂に添加して混練することの特徴とする発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法である。

請求項6に記載の発明は、(a)～(c)を含有する樹脂組成物/(d)熱可塑性樹脂との割合(重量比)が1.0/99.0～50/50であることを特徴とする請求項5に

記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法である。

請求項 7 に記載の発明は、(c) 100 における $(0.5 \text{ g} / 1000 \text{ cm}^2) / \text{h}$ 以上の蒸発速度を有する組成物が、炭化水素、酸素含有化合物、水、及び水分含有組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種の組成物であることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法である。

請求項 8 に記載の発明は、混練が、ニーダー装置を用いる混練であることを特徴とする請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法である。

請求項 9 に記載の発明は、請求項 2 または 3 に記載の発泡性熱可塑性エラストマー組成物を発泡させてなる、発泡成形体である。

【発明の効果】

10

【0008】

本発明の発泡性エラストマー組成物は、多段工程で製造された熱膨張性マイクロカプセル含有樹脂組成物であるので、気泡の大きさが均一で、連続的に発泡した安定な発泡体を得ることができ、軽量性、制振性、防振性、防音性、弾性回復性に優れ、自動車、家電、建築、IT 関連分野などで使用される各種シール材、制振部材、防振部材等の用途に適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の発泡性熱可塑性エラストマー組成物を構成する各成分、及び本発明の組成物の製造方法について詳細に説明する。

20

【0010】

1. 発泡性熱可塑性エラストマー組成物成分

(1) オレフィン系樹脂またはゴム成分(a)

本発明に使用される、オレフィン系樹脂またはゴム成分(a)としては、オレフィン系共重合体ゴム、非晶質ポリオレフィン等が挙げられる。オレフィン系樹脂またはゴムは、融点又は軟化点が 140°C 以下である。融点又は軟化点が 140°C を超えると混練中に熱膨張性マイクロカプセルの膨張や、揮発性組成物の気化が発生し、成分(d)に添加したときに発泡倍率が低下する。なお、成分(a)は、オレフィン系樹脂またはゴム成分を 1 種類であっても、2 種類以上を用いてもよい。

【0011】

30

成分(a)で用いることのできるオレフィン系共重合体ゴムとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等の α -オレフィンが共重合してなるエラストマーあるいはこれらと非共役ジエンとが共重合してなるオレフィン系共重合体ゴムが挙げられる。非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

【0012】

このようなオレフィン系共重合体ゴムとしては、具体的には、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体ゴム等が挙げられる。

40

【0013】

また、非晶質ポリオレフィンとしては、 190°C における熔融粘度が $250 \sim 50,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $10,000 \sim 25,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のプロピレンを主成分とする非晶質共重合体からなり、X線回析により測定した結晶化度が 50% 以下、好ましくは 20% 以下である比較的分子量の重合体である。また、該非晶質ポリオレフィンのガラス転移温度は $-33 \sim -23^\circ\text{C}$ が好ましく、軟化点は $120 \sim 135^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0014】

非晶質ポリオレフィンの具体例としては、非晶質単独重合体のアタクチックポリプロピ

50

レン、プロピレンを主体とする他の α -オレフィン（例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等）との非晶質共重合体等を挙げることができる。これらの非晶質ポリオレフィンのうち、アタクチックポリプロピレン、プロピレン-エチレン非晶質共重合体、プロピレン-1-ブテン非晶質共重合体が好ましい。前記非晶質ポリオレフィンは、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよいが、ブロック共重合体の場合、プロピレン単位の結合様式はアタクチック構造である必要がある。また、非晶質共重合体がプロピレンとエチレンとの共重合体である場合、該プロピレン単位の含有量は、50モル%以上が好ましく、特に60~100モル%が好ましい。

【0015】

10

成分(a)の配合量は、(a)~(c)の合計を100重量部として、10~90重量部であり、好ましくは15~70重量部であり、さらに好ましくは20~60重量部の範囲で選択される。成分(a)が10重量部未満では、樹脂組成物の強度等の特性が得られず、混練が困難である。また、均一な分散及び発泡が得られない。成分(a)が90重量部を超えると、十分な発泡効果が発現せず、必要とする発泡状態が得られない。

【0016】

(2) 熱膨張性マイクロカプセル成分(b)

本発明に使用される熱膨張性マイクロカプセル成分(b)は、熱膨張によって体積膨張を生じ、比重を低下させる効果を発揮するための特徴となる成分である。熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張温度は、120~300であり、好ましくは140~260である。熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張温度が120未満であると、熱可塑性エラストマー製造時に熱膨張を起こすだけでなく、得られた熱膨張性熱可塑性エラストマーの耐熱性が悪化する。300を超えると熱可塑性エラストマーの成形加工温度範囲で熱膨張しなくなる。

20

【0017】

ここで、120~300の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセルとしては、平均粒径1~50 μ mが必要であり、1 μ mより小さいとゴム中への分散が不十分となり、50 μ mより上では本発明の組成物から得られる成形品の強度が大きく低下する。また、膨張倍率は10~100倍が好ましく、10倍未満であると十分な発泡倍率が得られず、100倍を超えると均一微細なセルが得られ難くなる。このような熱膨張性マイクロカプセルとしては塩化ビニリデン・アクリロニトリルコポリマーを外殻とし、イソブタンを内包したエクспанセルが、エクспанセル社から市販されている。

30

【0018】

成分(b)の配合量は、(a)~(c)の合計を100重量部とすると、9~85重量部であり、好ましくは15~70重量部以上であり、さらに好ましくは20~60重量部の範囲で選択される。成分(b)が9重量部未満では、十分な発泡効果が発現せず、ベース樹脂の特性のみとなる。成分(b)が85重量部を超えると混練ができなくなり、セルの均一性が失われる。

【0019】

(3) 揮発性組成物成分(c)

40

本発明に使用される揮発性組成物成分(c)とは、本発明のエラストマー組成物中に存在させることにより、揮発分による発泡が生じ、体積膨張、比重低下という効果を引き出させ、安定した発泡体を得ることができる揮発性組成物であって、90~250の沸点を有するか、あるいは、100における(0.5g/1000cm²)/h以上の蒸発速度を有する炭化水素、酸素含有化合物、水分含有組成物等が挙げられる。

【0020】

揮発性組成物の沸点が90未満であると、混練中には揮発分が揮発してしまい、250を超えると、発泡には成形加工中の揮発不足のために十分な発泡効果が発現せず、(b)熱膨張性マイクロカプセルの発泡助剤として機能しなくなる。また、揮発性組成物の100における蒸発速度が(0.5g/1000cm²)/h未満であると、成形加工

50

時に十分な発泡効果が発現せず、発泡助剤として機能しなくなる。ここで、100 における蒸発速度は、ハロゲン水分計HG53（メトラ・トレード社製）を用いて測定でき、例えば、サンプル溶液をアルミニウムの受け皿（70 cm²）に適量（20 g）計量し、100 まで昇温（約60秒）し、一定間隔（1分）で一定時間（10分）保持した後、次式で求められる水分率から計算することができる。

水分率 = (試験終了後の重量 - 試験前の重量) × 100 / 試験前の重量
例えば、H₂Oの場合で求めると、(99 g / 1000 cm²) / hである。

【0021】

沸点が90～250 の揮発性組成物としては、具体的には、炭化水素として、例えば、ヘプタン、リグロイン、メチルシクロヘキサン、比重0.83以下の非芳香族系オイル等が挙げられる。酸素含有化合物として、例えば、n-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、フェノール等のアルコール類、ジオキサン等のエーテル類、酢酸等の脂肪酸類、酢酸第二ブチル、プロピオン酸エチル等の脂肪酸エステル類、アセタール、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジブチル、アセチルリシノール酸ジメチル、アセチルリシノール酸ジブチル等の二酸エステル類等が挙げられる。

10

【0022】

また、100 における蒸発速度が(0.5 g / 1000 cm²) / h以上の揮発性組成物としては、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールジイソブチレート、1, 5-ジヒドロキシペンタン等が挙げられる。このような揮発性組成物としては、「ネオチオゾール」が三光化学工業(株)から、また「TXIB」がEastman Chemical社から市販されている。

20

【0023】

さらに、水分含有組成物としては、例えば、シリカゾルが挙げられる。シリカゾルでは、陰電荷を帯びたシリカ粒子が、アルカリ性において、シリカ粒子表面のシラノール基群は水酸イオンと結合しているので、これらの陰電荷を帯びた各シリカ粒子は相互に反撥し合い、結合することなく溶液として安定している。アルカリ剤としては、水酸化ナトリウムや水酸化アンモニウムが用いられる。シリカ粒子は非結晶質で高密度、高純度な球状である。密度は2.1～2.2 g / cm³、粒径は10～20 μmである。シリカゾルは乾燥させると表面の水酸基が脱水され水を放出する。このようなシリカゾルとしてはアデライトATシリーズが、旭電化工業(株)から市販されている。

30

【0024】

成分(c)の配合量は、(a)～(c)の合計を100重量部として、1～50重量部であり、好ましくは5～20重量部であり、より好ましくは10～15重量部の範囲で選択される。ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、1～30重量部であり、好ましくは5～20重量部であり、より好ましくは10～15重量部の範囲で選択される。成分(c)が1重量部未満では、発泡効果が不十分で、エクспанセルの発泡特性のみとなる。成分(c)が50重量部を超えると混練ができなくなり、セルの均一性が失われる。ただし(c)が水及び/または水分含有組成物である場合は、成分(c)が30重量部を超えると混練ができなくなり、セルの均一性が失われる。

【0025】

40

(4) 熱可塑性樹脂成分(d)

本発明に使用される熱可塑性樹脂成分(d)は、ポリオレフィン系樹脂(ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、アイオノマー)、環状炭化水素系樹脂(環状オレフィンコポリマー)ポリスチレン系樹脂(ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル・共役ジエン・スチレン共重合体(ABS樹脂)、メタクリル酸エステル・スチレン共重合体(MS樹脂)、メタクリル酸エステル・共役ジエン・スチレン共重合体(MBS樹脂)、スチレン・無水マレイン酸共重合体(SMA樹脂)、スチレン・共役ジエン共重合体及びその水素添加共重合体(SBS、SIS、SEBS、SEPS、

50

S B B S)、スチレン系エラストマー組成物(例えば、スチレン・共役ジエン共重合体及び/又はその水素添加共重合体と非芳香族系ゴム用軟化剤、ポリオレフィン系樹脂等から成る組成物)、ポリアミド系樹脂(ポリアミド、ポリアミド系エラストマー)、ポリエステル系樹脂(ポリエステル、ポリエステル系エラストマー)、ポリウレタン系樹脂(ポリウレタン、ポリウレタン系エラストマー)、ポリビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられる。好ましくは、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂であり、特に好ましくはスチレン系エラストマー組成物である。

【0026】

成分(d)の配合量は、(a)~(c)と(d)の合計を100重量部として、50~99重量部である。すなわち、(a)~(c)を含有する樹脂組成物/(d)熱可塑性樹脂との割合(重量比)が1.0/99.0~50/50、好ましくは3/97~35/65であり、更に好ましくは5/95~30/70である。

10

【0027】

(5)その他の成分

なお、本発明の発泡性熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて、上記の成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で任意成分を配合することができる。任意成分としては、可塑剤、軟化剤、無機充填剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、着色剤等を含有することも可能である。

【0028】

ここで、酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-p-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。このうちフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。

20

【0029】

可塑剤、軟化剤としては、フタル酸エステル系可塑剤、芳香族カルボン酸エステル系可塑剤、脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、非芳香族系ゴム用軟化剤があげられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用することができる。上記可塑剤の具体例としては、ジノルマルブチルフタレート(DBP)、ジ-2-エチルヘキシルフタレート(DOP)、ジイソオクチルフタレート(DIOP)、ジイソノニルフタレート(DINP)、ジイソデシルフタレート(DIDP)、ジイソブチルアジペート(DIBA)、ジ-2-エチルヘキシアジペート(DOA)、ジイソオクチルアジペート(DIOA)、ジイソデシルアジペート(DIDA)、ジノルマルブチルセバケート(DBS)、ジアルファノールセバケート(DAS)、ジセカンダリブチルアゼレート(DOZ)、ジイソオクチルアゼレート(DIOZ)、トリ-2-エチルヘキシルホスヘート(TOP)、トリクレシルホスヘート(TCP)、トリキシレニルホスヘート(TXP)などが挙げられる。また、非芳香族系ゴム用軟化剤とは、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤である。一般にゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせあった混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。本発明の任意成分として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は、上記区分でパラフィン系およびナフテン系のものが好ましい。特に、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に適している。これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8における動的粘度が20~500cst、流動点が-10~-15、引火点(COC)が170~300を示すのが好ましい。

30

40

【0030】

50

2. 発泡性熱可塑性エラストマー組成物の製造方法

本発明の発泡性熱可塑性エラストマー組成物は、上記で説明した配合量の各成分を、ロール、ニーダー、バンパリーミキサー、1軸押出機、2軸押出機、多軸押出機などの混練装置で混練することにより得ることができる。好ましくは、ニーダー、バンパリーで混練する方法が良く、特に好ましくは、ニーダーと押出機を組合わせた装置であり、バッチ供給型連続押出装置で混練する方法が好ましい。

【0031】

また、本発明の発泡性熱可塑性エラストマー組成物は、2段階の工程で製造され、第1工程で、上記で説明した配合量の成分(a)~(c)を混練処理して樹脂組成物を得、次の第2工程で、第1工程で得られた樹脂組成物を上記で説明した配合量で成分(d)に添加して溶融混練して得られる。

【0032】

第1工程における、上記で説明した配合量の成分(a)~(c)の混練手順としては、次の様な方法が挙げられる。

(ア) (a)~(c)の成分を一括でブレンドした後、混練装置で一度に混練する方法。

(イ) 成分(a)を溶融状態にした後、成分(b)と成分(c)を添加して混練する方法。

(ウ) 成分(a)に成分(c)を添加した後、成分(b)を添加して混練する方法。

【0033】

これらの方法の中で、(ア)及び(イ)の方法が好ましく、溶融混練温度は、140以下であり、好ましくは120以下である。140を超えると成分(b)熱膨張性マイクロカプセルの部分膨張が生じ、揮発物が大気中に飛散し、成分(d)熱可塑性樹脂に添加したときの発泡倍率が低下する。この方法を採用することにより、成分(b)熱膨張性マイクロカプセルと成分(c)揮発性組成物の熱履歴を少なくできる理由で、熱膨張性に優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0034】

上記の製造方法で得られた本発明の発泡性熱可塑性エラストマー組成物は、熱膨張性、成形加工性に優れているので、従来の水発泡、化学発泡、熱膨張をそれぞれ単独に利用して製造される発泡体と比較して、独立発泡状態が安定し、気泡の大きさが均一で、発泡倍率は2倍以上になり、安定した熱可塑性エラストマー発泡体である。したがって、本発明の発泡性熱可塑性エラストマー組成物からの発泡体は、軽量性、制振性、防振性、防音性、弾性回復性に優れ、自動車、家電、建築、IT関連分野などで使用される各種シール材、制振部材、防振部材等の用途に適している。

【実施例】

【0035】

以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例、比較例において用いた評価方法は次の方法によった。

【0036】

1. 評価方法(1)コンパウンド製造性

(1-1)混練性：所定量の配合物を20リットルのニーダーに一括投入して6分後の混練状態を観察し、次の基準で評価した。

○：配合物が、良く分散している。

×：配合物が分散せず、部分的に固まりがある。

(1-2)ニーダー排出性：20リットルのニーダーから混練物を排出する際の状態を観察し、次の基準で評価した。

○：容易に排出される。

×：排出が悪い。

(1-3)ペレタイズ性：得られた混練物を80mm単軸押出機に投入してダイスから押し出された混練物を回転式カッターにて切断を行い、次の基準で評価した。

○：ペレットが何らトラブルなく製造された。

10

20

30

40

50

×：切断できないものが含まれる。又、切りカスが発生した。

(1-4) ペレットの形状：得られたペレットの形状を観察し、次の基準で評価した。

○：同じ形状のしまったペレットが得られた。

×：形状が定まらず、やや発泡ぎみのペレットが得られた。

【0037】

(2) 製品

(2-1) 成形品の状態：得られた発泡体の状態を観察し、次の基準で評価した。

○：表面が平滑で、均一なかつ独立発泡状態の成形品が得られた。

×：表面が荒れて、不均一あるいは連続発泡状態の成形品が得られた。

(2-2) 発泡倍率：JIS K 7112に準拠して測定した。なお、2倍近い発泡倍率 10
率が得られたものを良好と判断した。

【0038】

2. 使用試料

(1) オレフィン系樹脂成分

(a-1)：非晶性プロピレン・エチレン共重合体(APE)；Eastoflex
E-1200(Eastman Chemical社製)、動粘度；20000mPa・
s(190)、軟化点；135、ガラス転移温度；-28

(a-2)：エチレン・ブテン共重合体(EBR)；エスプレン N0441(住友化
学工業(株)社製)、ブテン含有量；30%、MFR；1.3g/10min(190
) 20

【0039】

(2) 熱膨張性マイクロカプセル成分(b)：エクспанセル 098DUX120(エ
クспанセル社製)、粒子径；3~50μm、膨張開始温度；155~160、膨張終
了温度；265~270

【0040】

(3) 揮発性熱膨張補助剤成分(c-1)：TXIB(Eastman Chemical
社製)、比重；0.942~0.948、分子量；286.4、蒸発速度at100
；(0.5g/1000cm²)/h

【0041】

(4) コロイダルシリカ成分(c-2)：アデライト AT-20Q(旭電化工業(株)
社製)、SiO₂；20~21%、pH(25)；2.5~4.5、粒子径；10~2
0μm、比重；1.12~1.14 30

【0042】

(5) スチレン系熱可塑性エラストマー(d)：アクティマー AJ-1050S(リケ
ンテクノス(株)社製)、MFR；2.3g/10min、比重；0.94、硬さ；50
A

【0043】

(6) ヒンダードフェノール/フォスファイト/ラクトン系複合酸化防止剤成分(e)：
HP2215(商標；チバスペシャリティケミカルズ社製)

【0044】

実施例1~2、比較例1~6 40

表1に示す量の各成分を用い、成分(a-1)、成分(a-2)、成分(b)、成分(c-1)を所定量配合して、20リットルの加圧ニーダーに配合物を投入して、蒸気圧はゲージ圧で3.0kg/cm²、110になるまで、6分間混練を行った。その後、先端部に回転式カッターを有するL/D=20、混練温度50、スクリー回転数80rpmで単軸押出機にてペレット化した。得られたペレットを成分(d)スチレン系エラストマーに20重量%の割合でドライブレンドしたものを用い、射出成形装置にて、(縦)130mm×(横)130mm×(厚さ)2mmの板を下記の条件で成形し、夫々の試験に供した。評価結果を表1に示す。

【0045】

成形温度 220
 金型温度 30
 射出速度 15 mm / 秒
 射出圧力 800 kg / cm²
 保圧圧力 200 kg / cm²
 射出時間 5 秒
 冷却時間 20 秒

【0046】

【表1】

				実施例		比較例					
				1	2	1	2	3	4	5	6
発泡性熱可塑性エラストマー組成物	(a)~(c)組成物	成分(a-1) APE	重量部	45	18	5	72	65	3	52	25
		成分(a-2) EBR	重量部	12	9	2	20	17	2	15	7
		成分(b) Expancel	重量部	30	60	80	6	5	92	33	16
		成分(c-1) TXIB	重量部	18	18	13	2	13	3	0	52
		成分(e) Antioxidant	重量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(a)~(c)組成物製造性	混練性	—	○	○	○	○	○	○	○	×
		ニーダー排出	—	○	○	○	○	○	○	○	○
		ペレタイズ性	—	○	○	×	○	○	×	○	×
		ペレット形状	—	○	○	×	○	○	×	○	×
	(a)~(c)合計		重量部	20	20	20	20	20	20	20	20
	成分(d) AJ-1050S		重量部	80	80	80	80	80	80	80	80
成形品評価		成形品の状態	—	○	○	×	×	×	×	×	×
		発泡倍率	倍	2.51	2.72	1.52	1.11	1.11	1.54	1.32	1.85

【0047】

表1より明らかなように、実施例1、2は、本発明の発泡性熱可塑性エラストマー組成物である。いずれの発泡性熱可塑性エラストマー組成物も良好な性状を示した。比較例1及び2は(a-1)および(a-2)を範囲外にしたものである、(a-1)および(a-2)が少ないとペレタイズ性が悪く、コンパウンドの状態もまとまりがなく成形品の外観が悪化する。(a-1)および(a-2)が多いと成形品の発泡倍率が低下する。比較例3及び4は(b)を範囲外にしたものである、(b)が少ないと発泡倍率が上がらず、(b)が多いと不均一な発泡製品になる。比較例5及び6は(c-1)を範囲外にしたものである、(c-1)が少ないと発泡倍率が上がらず、(c-1)が多いと気化物の発生が異常に多くなり製品表面が悪化する。

【0048】

実施例3~4、比較例7~12

表2に示す量の各成分を用い、成分(a-1)、成分(a-2)、成分(b)、成分(c-2)を所定量配合する以外は実施例1と同様にして試験片を得、夫々の試験に供した。評価結果を表2に示す。

【0049】

【表 2】

				実施例		比較例					
				3	4	7	8	9	10	11	12
発泡性熱可塑性エラストマー組成物	(a)~(c)組成物	成分(a-1) APE	重量部	45	18	6	72	65	3	52	35
		成分(a-2) EBR	重量部	12	9	2	20	17	2	15	9
		成分(b) Expancel	重量部	30	60	80	6	5	92	33	24
		成分(c-2) AT-20Q	重量部	13	13	13	2	13	3	0	32
		成分(e) Antioxidant	重量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(a)~(c)組成物製造性	混練性	—	○	○	○	○	○	○	○	×
		ニーダー排出	—	○	○	○	○	○	○	○	○
		ペレタイズ性	—	○	○	×	○	○	×	○	×
		ペレット形状	—	○	○	×	○	○	×	○	×
	(a)~(c)合計		重量部	20	20	20	20	20	20	20	20
	成分(d) AJ-1060S		重量部	80	80	80	80	80	80	80	80
成形品評価		成形品の状態	—	○	○	×	×	×	×	×	×
		発泡倍率	倍	2.03	2.42	1.32	1.01	1.01	1.34	1.25	1.96

10

【0050】

20

表2より明らかなように、実施例3、4は、本発明の発泡性熱可塑性エラストマー組成物である。いずれの発泡性熱可塑性エラストマー組成物も良好な性状を示した。比較例7及び8は(a-1)および(a-2)を範囲外にしたものである、(a-1)および(a-2)が少ないとペレタイズ性が悪く、コンパウンドの状態もまとまりがなく成形品の外観が悪化する。(a-1)および(a-2)が多いと成形品の発泡倍率が低下する。比較例9及び10は(b)を範囲外にしたものである、(b)が少ないと発泡倍率が上がらず、(b)が多いと不均一な発泡製品になる。比較例11及び12は(c-2)を範囲外にしたものである、(c-2)が少ないと発泡倍率が上がらず、(c-2)が多いと水蒸気の発生が異常に多くなり製品表面が悪化する。