(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6649330号
(P6649330)

(45)発行日　令和2年2月19日(2020.2.19)　(24)登録日　令和2年1月20日(2020.1.20)

(51)Int.Cl.　F I
C08J 9/18 (2006.01)　C08J 9/18 CFG
C08L 21/00 (2006.01)　C08J 9/18 CFD
C08L 21/00

請求項の数 6　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2017-173948(P2017-173948)
(22)出願日　平成29年9月11日(2017.9.11)
(65)公開番号　特開2019-48942(P2019-48942A)
(43)公開日　平成31年3月28日(2019.3.28)
審査請求日　令和1年9月3日(2019.9.3)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000002440
積水化成品工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満二丁目４番４号
(74)代理人　110000796
特許業務法人三枝国際特許事務所
(74)代理人　100065248
弁理士　野河　信太郎
(74)代理人　100159385
弁理士　甲斐　伸二
(74)代理人　100163407
弁理士　金子　裕輔
(74)代理人　100166936
弁理士　稲本　潔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性エラストマー組成物、発泡粒子及び発泡成形体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
結晶性を示し、アミド系エラストマー及びエステル系エラストマーから成る群から選択される熱可塑性エラストマーと、顔料とを含む熱可塑性エラストマー組成物の発泡粒子を製造するための使用。
【請求項２】
前記顔料を、前記熱可塑性エラストマー１００質量部に対して、０．０５～３．０質量部含む請求項１に記載の使用。
【請求項３】
前記発泡粒子は前記熱可塑性エラストマー組成物からなる樹脂粒子を発泡剤で発泡させたものである請求項１又は２に記載の使用。
【請求項４】
前記熱可塑性エラストマーが、アミド系エラストマーであり、前記熱可塑性エラストマー組成物が、結晶化温度より２０～３０℃高い融点を有する請求項１～３のいずれか１つに記載の使用。
【請求項５】
前記熱可塑性エラストマーが、エステル系エラストマーであり、前記熱可塑性エラストマー組成物が、結晶化温度より２５～４５℃高い融点を有する請求項１～３のいずれか１つに記載の使用。
【請求項６】

結晶性を示し、アミド系エラストマー及びエステル系エラストマーから成る群から選択される熱可塑性エラストマーと、顔料とを含む熱可塑性エラストマー組成物を含む樹脂粒子を発泡剤で発泡させた発泡粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物、発泡粒子及び発泡成形体に関する。更に詳しくは、本発明は、優れた耐熱性を有しかつ着色された発泡成形体、その製造用の熱可塑性エラストマー組成物及び発泡粒子に関する。本発明の発泡成形体は、各種建築資材、靴の部材（例えば、インソール部材、ミッドソール部材）、スポーツ用品、緩衝材、シートクッション、自動車部材等の幅広い用途で使用できる。

【背景技術】

【０００２】

従来、緩衝材や梱包材として、ポリスチレンを基材樹脂とするポリスチレン発泡成形体が汎用されている。ここで、発泡成形体は、発泡性ポリスチレン粒子のような発泡性粒子を加熱して発泡（予備発泡）させて発泡粒子（予備発泡粒子）を得、得られた発泡粒子を金型のキャビティ内に充填した後、二次発泡させて発泡粒子同士を熱融着により一体化させることで得ることができる。

ポリスチレン発泡成形体は、原料となる単量体がスチレンであるため、剛性は高いものの、反発性が低いことが知られている。そのため、繰り返し圧縮される用途や柔軟性が求められる用途では使用し難いという課題があった。

発泡成形体の反発性を向上させるため、基材樹脂として熱可塑性エラストマーの一種であるアミド系エラストマーを使用した発泡成形体が提案されている（国際公開ＷＯ２０１６／０５２３８７号：特許文献１）。アミド系エラストマーは、ポリスチレンよりも高い弾性を有している。そのためアミド系エラストマーを基材樹脂とする発泡成形体の反発性を向上できるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】国際公開ＷＯ２０１６／０５２３８７号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

特許文献１では、反発性が良好な発泡成形体を得ることができる。しかし、発泡成形体には、反発性以外に、耐熱性の向上も望まれている。特に、熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントとソフトセグメントを有するため、その耐熱性は、既存の熱可塑性樹脂と比べて、低かった。そのため、耐熱性の向上した熱可塑性エラストマー製の発泡成形体の提供が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明の発明者等は、熱可塑性エラストマー製の発泡成形体の耐熱性を向上させるために、各種耐熱性向上剤の添加を試みた。その結果、顔料が、熱可塑性エラストマーの結晶化温度を上昇させること、熱可塑性エラストマーと顔料とを含む熱可塑性エラストマー組成物から製造される発泡成形体の耐熱性を向上させ得ること、を意外にも見い出すことで本発明に至った。

かくして本発明によれば、熱可塑性エラストマーと、耐熱性向上剤としての顔料とを含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

また、本発明によれば、熱可塑性エラストマーと、耐熱性向上剤としての顔料とを含む熱可塑性エラストマー組成物を基材樹脂とする発泡粒子が提供される。

更に、本発明によれば、熱可塑性エラストマーと、耐熱性向上剤としての顔料とを含む

熱可塑性エラストマー組成物を基材樹脂とする発泡成形体が提供される。
【発明の効果】
【０００６】
本発明によれば、高い耐熱性を有する発泡成形体を提供できる。
以下のいずれかの場合、より高い耐熱性を有する発泡成形体を提供できる。
（１）顔料が、熱可塑性エラストマー１００質量部に対して、０．０５～３．０質量部含まれる。
（２）熱可塑性エラストマーが、結晶性を示し、アミド系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー、ウレタン系エラストマーから選択される。
（３）熱可塑性エラストマーが、アミド系エラストマーであり、熱可塑性エラストマー組成物が、結晶化温度より２０～３０℃高い融点を有する。
（４）熱可塑性エラストマーが、オレフィン系エラストマーであり、熱可塑性エラストマー組成物が、結晶化温度より３０～４５℃高い融点を有する。
（５）熱可塑性エラストマーが、エステル系エラストマーであり、熱可塑性エラストマー組成物が、結晶化温度より２５～４５℃高い融点を有する。
【図面の簡単な説明】
【０００７】
【図１】固体粘弾性の算出法の説明図である。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
（熱可塑性エラストマー組成物）
熱可塑性エラストマー組成物（以下、単に組成物ともいう）は、熱可塑性エラストマーと、顔料とを含む。組成物は、発泡粒子及び発泡成形体の製造に好適に用いられる。顔料は、組成物中で、耐熱性向上剤としての役割を果たす。具体的には、実施例でも確認されているように、顔料は、熱可塑性エラストマーの結晶化温度を上昇させる役割を果たしている。結晶化温度が上昇することで、熱可塑性エラストマーの結晶性が高くなり、その結果、発泡成形体の耐熱性が向上する。この顔料により耐熱性が向上する現象は、熱可塑性エラストマーを発泡成形体の製造に使用する技術分野では、知られていないと発明者等は考えている。
【０００９】
（１）熱可塑性エラストマー
熱可塑性エラストマーは、例えば、アミド系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー、ウレタン系エラストマーから選択できる。組成物は、各種エラストマーのみを含んでいてもよく、各エラストマーの混合物を含んでいてもよい。熱可塑性エラストマーは、結晶性を有していることが好ましい。結晶性の有無は、結晶化温度の存在の有無により判断できる。
（ｉ）アミド系エラストマー
アミド系エラストマーは、架橋していてもよく、非架橋であってもよい。本明細書において、非架橋とは、発泡粒子のアルコール系溶剤への不溶なゲル分率が３．０質量％以下のものを意味する。また、架橋とはこのゲル分率が３．０質量％より多いものを意味する。
【００１０】
ここで、アミド系エラストマー（発泡体）のゲル分率は下記の要領で測定される。
発泡体の質量Ｗ１を測定する。次に、１３０℃のアルコール系溶剤（例えば、３－メトキシ－３－メチル－１－ブタノール）１００ｍＬ中に発泡体を２４時間に亘って浸漬する。
次に、アルコール系溶剤の残渣を８０メッシュの金網を用いて濾過し、金網上に残った残渣を１３０℃にて１時間に亘って乾燥させて、金網上に残った残渣の質量Ｗ２を測定し、下記式に基づいて発泡体のゲル分率を算出できる。
ゲル分率（質量％）＝Ｗ２／Ｗ１×１００

基材樹脂としては、非架橋のアミド系エラストマーが含まれていることが好ましい。

【００１１】

非架橋のアミド系エラストマーには、ポリアミドブロック（ハードセグメント）とポリエーテルブロック（ソフトセグメント）とを有するコポリマーを使用できる。

ポリアミドブロックとしては、例えば、ポリεカプラミド（ナイロン６）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン４６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン６６）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン６１０）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン６１２）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン１１６）、ポリウンデカンアミド（ナイロン１１）、ポリラウラミド（ナイロン１２）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン６Ｉ）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン６Ｔ）、ポリナノメチレンテレフタルアミド（ナイロン９Ｔ）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンＭＸＤ６）等のポリアミド構造が挙げられる。ポリアミドブロックは、これらポリアミド構造を構成する単位の組み合わせでもよい。

ポリエーテルブロックとしては、例えば、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）、ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）、ポリテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）、ポリテトラヒドロフラン（ＰＴＨＦ）等のポリエーテル構造が挙げられる。ポリエーテルブロックは、これらポリエーテル構造を構成する単位の組み合わせでもよい。

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックはランダムに分散していてもよい。

【００１２】

ポリアミドブロックの数平均分子量は３００～１５０００であることが好ましく、６００～５０００であることがより好ましい。ポリエーテルブロックの数平均分子量Ｍｎは１００～６０００であることが好ましく、２００～３０００であることがより好ましい。

非架橋のアミド系エラストマーには、米国特許第4,331,786号明細書、米国特許第4,115,475号明細書、米国特許第4,195,015号明細書、米国特許第4,839,441号明細書、米国特許第4,864,014号明細書、米国特許第4,230,838号明細書及び米国特許第4,332,920号明細書に記載されたアミド系エラストマーも使用できる。

【００１３】

非架橋のアミド系エラストマーは、反応性末端を有するポリアミドブロックと反応性末端を有するポリエーテルブロックとの共重縮合で得られるものが好ましい。この共重縮合としては特に下記のものを挙げることができる：

（ａ）ジアミン鎖端を有するポリアミドブロックとジカルボン酸鎖端を有するポリオキシアルキレンブロックとの共重縮合、

（ｂ）ポリエーテルジオールとよばれる脂肪族ジヒドロキシ化α，ω－ポリオキシアルキレン単位のシアノエチル化及び水素化で得られるジカルボン酸鎖端を有するポリアミド単位とジアミン鎖端を有するポリオキシアルキレン単位との共重縮合、

（ｃ）ジカルボン酸鎖端を有するポリアミド単位とポリエーテルジオールとの共重縮合（この場合に得られるものを特にポリエーテルエステルアミドとよんでいる）。

【００１４】

ジカルボン酸鎖端を有するポリアミドブロックを与える化合物としては、例えば、α，ω－アミノカルボン酸、ラクタム又はジカルボン酸の連鎖調節剤の存在下でのジカルボン酸とジアミンの縮合で得られる化合物が挙げられる。

（ａ）の共重縮合の場合、非架橋のアミド系エラストマーは、例えば、ポリエーテルジオールと、ラクタム（又はα，ω－アミノ酸）と、連鎖制限剤のジアシッドとを少量の水の存在下で反応させて得ることができる。非架橋のアミド系エラストマーは、種々の長さのポリエーテルブロックとポリアミドブロックとを有していてもよく、更に各成分がランダムに反応することでポリマー鎖中に分散していてもよい。

【００１５】

上記共重縮合時において、ポリエーテルジオールのブロックはそのまま用いてもよく、その水酸基とカルボキシ末端基を有するポリアミドブロックとを共重合して用いてもよく、その水酸基をアミノ化してポリエーテルジアミンに変換した後にカルボキシ末端基を有

するポリアミドブロックと縮合して用いてもよい。また、ポリエーテルジオールのブロックをポリアミド前駆体及び連鎖制限剤と混合して共重縮合させることで、ランダムに分散させたポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むポリマーを得ることも可能である。

【００１６】

（ｉｉ）オレフィン系エラストマー

オレフィン系エラストマーは、架橋していてもよく、非架橋であってもよい。非架橋とは、発泡体のキシレンへの不溶なゲル分率が３．０質量％以下のものを意味する。また、架橋とはこのゲル分率が３．０質量％より多いものを意味する。

ここで、オレフィン系エラストマー（発泡体）のゲル分率は下記の要領で測定される。

発泡体の質量Ｗ１を測定する。次に沸騰キシレン８０ミリリットル中に発泡体を３時間還流加熱する。次にキシレン中の残渣を８０メッシュの金網を用いてろ過し、金網上に残った残渣を１３０℃にて１時間に亘って乾燥させて、金網上に残った残渣の質量Ｗ２を測定し、下記式に基づいて発泡体のゲル分率を算出できる。

ゲル分率（質量％）＝Ｗ２／Ｗ１×１００

基材樹脂としては、非架橋のオレフィン系エラストマーが含まれていることが好ましい。

非架橋のオレフィン系エラストマーは、鉱物性油非含有下で、発泡体に所定の密度と圧縮永久ひずみを与え得るものが好ましい。非架橋のオレフィン系エラストマーとしては、例えば、ハードセグメントとソフトセグメントを組み合わせた構造を有するものが挙げられる。このような構造は、常温でゴム弾性を示し、高温では可塑化され成形可能となるという性質を与える。

例えば、ハードセグメントがポリプロピレン系樹脂であり、ソフトセグメントがポリエチレン系樹脂である非架橋のオレフィン系エラストマーが挙げられる。

【００１７】

前者のポリプロピレン系樹脂としては、ポリプロピレンを主成分とする樹脂が使用できる。ポリプロピレンとしては、アイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチック等から選択される立体規則性を有していてもよい。

後者のポリエチレン系樹脂としては、ポリエチレンを主成分とする樹脂が使用できる。ポリエチレン以外の成分としてはポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィンが挙げられる。

【００１８】

非架橋のオレフィン系エラストマーには、潤滑油、パラフィン、ヤシ油、ステアリン酸、脂肪酸等の軟化剤が含まれていてもよい。

非架橋のオレフィン系エラストマーとしては、ハードセグメントとなるモノマーとソフトセグメントとなるモノマーの重合を行い、重合反応容器内において直接製造される重合タイプのエラストマー；バンバリーミキサーや二軸押出機等の混練機を用いてハードセグメントとなるポリプロピレン系樹脂と、ソフトセグメントとなるポリエチレン系樹脂とを物理的に分散させて製造されたブレンドタイプのエラストマーが挙げられる。

【００１９】

非架橋のオレフィン系エラストマーは、ショアＡ硬度が３０～１００であることが好ましく、４０～９０であることがより好ましい。非架橋のオレフィン系エラストマーの硬度は、デュロメータ硬さ試験（ＪＩＳ　Ｋ６２５３：９７）に準拠して測定される。

また非架橋のオレフィン系エラストマーは、ショアＤ硬度が１０～７０であることが好ましく、２０～６０であることがより好ましい。非架橋のオレフィン系エラストマーの硬度は、デュロメータ硬さ試験（ＡＳＴＭ　Ｄ２２４０：９５）に準拠して測定される。

【００２０】

（ｉｉｉ）エステル系エラストマー

エステル系エラストマーとしては、例えば、ハードセグメントとソフトセグメントとを含むエステル系エラストマーが挙げられる。

ハードセグメントは、例えば、ジカルボン酸成分及び／又はジオール成分から構成される。ジカルボン酸成分と、ジカルボン酸成分及びジオール成分との２成分から構成されていてもよい。

ジカルボン酸成分としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその誘導体に由来する成分が挙げられる。

ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール（例えば、１，４－ブタンジオール）等のＣ$_{2-10}$アルキレングリコール、（ポリ）オキシＣ$_{2-10}$アルキレングリコール、Ｃ$_{5-12}$シクロアルカンジオール、ビスフェノール類又はこれらのアルキレンオキサイド付加体等が挙げられる。ハードセグメントは、結晶性を有していてもよい。

【００２１】

ソフトセグメントは、ポリエステルタイプ及び／又はポリエーテルタイプのセグメントを使用できる。

ポリエステルタイプのソフトセグメントとしては、ジカルボン酸類（アジピン酸のような脂肪族Ｃ$_{4-12}$ジカルボン酸）とジオール類（１，４－ブタンジオールのようなＣ$_{2-10}$アルキレングリコール、エチレングリコールのような（ポリ）オキシＣ$_{2-10}$アルキレングリコール）との重縮合体、オキシカルボン酸の重縮合体やラクトン（ε－カプロラクトンのようなＣ$_{3-12}$ラクトン）の開環重合体等の脂肪族ポリエステルが挙げられる。ポリエステルタイプのソフトセグメントは、非晶性であってもよい。ソフトセグメントとしてのポリエステルの具体例としては、カプロラクトン重合体、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート等のＣ$_{2-6}$アルキレングリコールとＣ$_{6-12}$アルカンジカルボン酸とのポリエステルが挙げられる。このポリエステルの数平均分子量は、２００～１５０００の範囲であってもよく、２００～１００００の範囲であってもよく、３００～８０００の範囲であってもよい。

ポリエーテルタイプのソフトセグメントとしては、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール）のような脂肪族ポリエーテルに由来するセグメントが挙げられる。

ポリエーテルの数平均分子量は、２００～１００００の範囲であってもよく、２００～６０００の範囲であってもよく、３００～５０００の範囲であってもよい。

【００２２】

ソフトセグメントは、脂肪族のポリエステルとポリエーテルとの共重合体（ポリエーテル－ポリエステル）のようなポリエーテル単位を有するポリエステル、ポリオキシアルキレングリコール（例えば、ポリオキシテトラメチレングリコール）のようなポリエーテルと脂肪族ジカルボン酸とのポリエステルに由来するセグメントであってもよい。

ハードセグメントとソフトセグメントとの質量割合は、２０：８０～９０：１０であってもよく、３０：７０～９０：１０であってもよく、３０：７０～８０：２０であってもよく、４０：６０～８０：２０であってもよく、４０：６０～７５：２５であってもよい。

また、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸成分とそれ以外のジカルボン酸成分である場合、エステル系エラストマーが、ハードセグメントを３０～８０質量％の割合で含み、かつテレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分を５～３０質量％の割合で含んでいてもよい。テレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分の割合は５～２５質量％であってもよく、５～２０質量％でもよく、１０～２０質量％でもよい。なお、ジカルボン酸成分の割合は、樹脂のＮＭＲスペクトルを定量評価することにより入手できる。

テレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分が、イソフタル酸成分であることが好ましい。イソフタル酸成分を含むことで、エラストマーの結晶化度が下がる傾向があり、発泡成形性が向上してより低密度の発泡成形体を得ることができる。

エステル系エラストマーには、東洋紡社製ペルプレン（ＰＥＬＰＲＥＮＥ）シリーズ、バイロン（ＶＹＬＯＮ）シリーズが好適に使用できる。特に、ペルプレンシリーズを使用

することが好ましい。

【００２３】

（ｉｖ）ウレタン系エラストマー

ポリウレタン系エラストマーとしては、例えば、長鎖ポリオール、短鎖グリコール、ジイソシアナート等を原料として、重付加反応により、分子内にウレタン結合を介して得られるエラストマーを使用できる

長鎖ポリオールとしては、ポリ（エチレンアジペート）、ポリ（ジエチレンアジペート）、ポリ（１，４－ブチレンアジペート）、ポリ（１，６－ヘキサンアジペート）、ポリラクトンジオール、ポリカプロラトンジオール、ポリエナントラクトンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ（プロピレングリコール／エチレングリコール）、ポリ（１，６－ヘキサメチレングリコールカーボネート）等が挙げられる。長鎖ポリオールの分子量は１００～１００００であってもよく、５００～５０００であってもよい。

【００２４】

短鎖グリコールとしては、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、２，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－キシリレングリコール、ビスフェノールＡ、ハイドロキノンジエチロールエーテル、フェニレンビス－（β－ヒドロキシエチルエーテル）等が挙げられる。

ジイソシアナートとしては、２，４－トリレンジイソシアナート、２，６－トリレンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアナート、４，４’－ジフェニルジイソシアナート、１，５－ナフタレンジイソシアナート、３，３’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジイソシアナート、ｏ－キシレンジイソシアナート、ｍ－キシレンジイソシアナート、ｐ－キシレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等が挙げられる。

【００２５】

ポリウレタン系エラストマー、長鎖ポリオールとジイソシアナートでソフトセグメントを、短鎖グリコールとジイソシアナートでハードセグメントを構成していてもよい。

ポリウレタン系エラストマーは、必要に応じて、マレイン化、カルボキシル化、水酸化、エポキシ化、ハロゲン化、スルホン化等の変性処理や、イオウ架橋、過酸化物架橋、金属イオン架橋、電子線架橋、シラン架橋等の架橋処理に付されていてもよい。

ポリウレタン系エラストマーは、成型体としての強靱性や屈曲性の点から、５０００～３０００００の、１００００～１０００００の粘度分子量を有していてもよい。

ポリウレタン系エラストマーは、３０００～２０００００の、５０００～１８００００の、８０００～１５００００の数平均分子量を有していてもよい。

【００２６】

（２）顔料

耐熱性向上剤としての顔料は、発泡成形体の耐熱性を向上できさえすれば特に限定されない。ここで、顔料は、組成物の結晶化温度を、熱可塑性エラストマーの結晶化温度より１０℃以上高くし得る機能を有し得る。なお、顔料は、顔料としての通常の着色機能も有している。そのため、発泡粒子や発泡成形体を所望の色に着色可能である。

顔料としては、例えば、炭素系、酸化チタン系、酸化鉄系、水酸化鉄系、酸化クロム系、スピンネル系、クロム酸鉛系、クロム酸バーミリオン系、紺青系、アルミニウム粉末、ブロンズ粉末、炭酸カルシウム系、硫酸バリウム系、酸化硅素系、水酸化アルミニウム系、フタロシアニン系、アゾ系、縮合アゾ系、アントラキノン系、アジン系、キノリン系、キナクドリン系、ペリノン・ペリレン系、インジゴ・チオインジコ系、イソインドリンノ

ン系、アゾメチンアゾ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、アニリンブラック系、トリフェニルメタン系等の顔料が挙げられる。顔料は、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

【００２７】

炭素系顔料としては、カーボンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、アントラセンブラック、油煙、松煙、黒鉛等が挙げられる。

他の顔料としては、

銅フタロシアニン、イソインドリン、ジクロロキナクリドン、ジケトピロロピロール、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５０：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６４：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４５、Ｃ．Ｉ．ピグメントヴァイオレット１９、

【００２８】

Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２８、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６６、

Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン１０、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン２６、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン３６、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン５０、

Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー２１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー３５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー５３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７６、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１０２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１１０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１６１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１６７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８４

等が挙げられる。

【００２９】

（３）熱可塑性エラストマーと顔料との含有割合

顔料は、熱可塑性エラストマー１００質量部に対して、０．０５～３．０質量部含まれ

ることが好ましい。０．０５質量部未満の場合、耐熱性の向上効果が十分でないことがある。３．０質量部より多い場合、発泡を阻害することがある。顔料の含有割合は、０．１～２．０質量部であることがより好ましく、０．２～１．０質量部であることが更に好ましい。

【００３０】

（４）添加剤

基材樹脂には、本発明の効果を阻害しない範囲で、添加剤や、アミド系樹脂（エラストマーを除く）、オレフィン系樹脂（エラストマーを除く）、エステル系樹脂（エラストマーを除く）、ウレタン系樹脂（エラストマーを除く）、ポリエーテル樹脂等の他の樹脂が含まれていてもよい。他の樹脂は、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂であってもよい。

【００３１】

（５）組成物の結晶化温度及び融点

熱可塑性エラストマーが、アミド系エラストマーである場合、組成物は、結晶化温度より２０～３０℃高い融点を有することが好ましい。

熱可塑性エラストマーが、オレフィン系エラストマーである場合、組成物は、結晶化温度より３０～４５℃高い融点を有することが好ましい。

熱可塑性エラストマーが、エステル系エラストマーである場合、組成物は、結晶化温度より２５～４５℃高い融点を有することが好ましい。

組成物が上記結晶化温度と融点の関係を有することで、より耐熱性の高い発泡成形体を製造し得る組成物を提供できる。

組成物の融点は、
アミド系エラストマーについては、結晶化温度より２０～２５℃高い、
オレフィン系エラストマーについては、結晶化温度より３０～３５℃高い、
エステル系エラストマーについては、結晶化温度より２５～３５℃高い
ことがより好ましい。

【００３２】

（発泡粒子）

発泡粒子は、熱可塑性エラストマーと、耐熱性向上剤としての顔料とを含む熱可塑性エラストマー組成物を基材樹脂とする。発泡粒子は、顔料を含むことにより、高い耐熱性を有している。

発泡粒子における熱可塑性エラストマー、顔料及びそれらの含有割合は、上記熱可塑性エラストマー組成物と同様である。

発泡粒子は、０．０５～０．５ｇ／ｃｍ^{3}の嵩密度を有することが好ましい。嵩密度は、０．１０～０．２５ｇ／ｃｍ^{3}であることがより好ましい。

発泡粒子は、１０％以下の連続気泡率を有することが好ましい。連続気泡率は、５％以下であることがより好ましい。下限は０％である。

発泡粒子は、１～１０ｍｍの平均粒子径を有することが好ましい。平均粒子径は、２～５ｍｍであることがより好ましい。

発泡粒子は、樹脂粒子に発泡剤を含浸させて発泡性粒子を得る工程（含浸工程）、発泡性粒子を発泡させる発泡工程を経て得ることができる。

【００３３】

（１）含浸工程

（ａ）樹脂粒子

樹脂粒子は、公知の製造方法及び製造設備を使用して得ることができる。

例えば、押出機から押し出された樹脂と顔料の溶融混練物を、水中カット、ストランドカット等により造粒することによって、樹脂粒子を製造できる。溶融混練時の温度、時間、圧力等は、使用原料及び製造設備に合わせて適宜設定できる。

溶融混練時の押出機内の溶融混練温度は、樹脂が十分に軟化する温度である、１７０～２５０℃が好ましく、２００～２３０℃がより好ましい。溶融混練温度とは、押出機ヘッド付近の溶融混練物流路の中心部温度を熱電対式温度計で測定した押出機内部の溶融混練

物の温度を意味する。
顔料は、マスターバッチの形態で押出機に供給されてもよい。マスターバッチを構成する樹脂成分としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、アミド系エラストマー、エステル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー等の熱可塑性エラストマー樹脂が挙げられる。これらの中でも熱可塑性エラストマー樹脂であることが好ましい。
樹脂粒子の形状は、例えば、真球状、楕円球状（卵状）、円柱状、角柱状、ペレット状又はグラニュラー状である。
樹脂粒子は、０．５～３．５ｍｍの平均粒子径を有することが好ましい。平均粒子径が０．５ｍｍ未満の場合、発泡剤の保持力が低下して発泡性が低下することがある。３．５ｍｍより大きい場合、成形型内への充填性が低下することがある。
樹脂粒子は、その長さをＬ、平均径をＤとした場合のＬ／Ｄが０．５～３であることが好ましい。樹脂粒子のＬ／Ｄが０．５未満や３を超えている場合、金型内への充填性が低下することがある。なお、樹脂粒子の長さＬは、押出方向の長さをいい、平均径Ｄは長さＬの方向に実質的に直交する樹脂粒子の切断面の直径をいう。
樹脂粒子の平均径Ｄは０．５～３．５ｍｍが好ましい。平均径が０．５ｍｍ未満の場合、発泡剤の保持性が低下して発泡性粒子の発泡性が低下することがある。３．５ｍｍより大きいと、金型内への発泡粒子の充填性が低下すると共に、板状の発泡体を製造する場合に発泡体の厚みを薄くできないことがある。

【００３４】

樹脂粒子には、気泡調整剤が含まれていてもよい。
気泡調整剤としては、重曹クエン酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸ビスアミド、高級脂肪酸塩、無機気泡核剤等が挙げられる。これら気泡調整剤は、複数種組み合わせてもよい。
高級脂肪酸アミドとしては、ステアリン酸アミド、１２－ヒドロキシステアリン酸アミド等が挙げられる。
高級脂肪酸ビスアミドとしては、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス－１２－ヒドロキシステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド等が挙げられる。
高級脂肪酸塩としては、ステアリン酸カルシウムが挙げられる。
無機気泡核剤としては、タルク、珪酸カルシウム、合成あるいは天然に産出される二酸化ケイ素等が挙げられる。
樹脂粒子は、他に、ヘキサブロモシクロドデカン、トリアリルイソシアヌレート６臭素化物等の難燃剤を含んでいてもよい。

【００３５】

（ｂ）発泡性粒子

樹脂粒子に発泡剤を含浸させて発泡性粒子を製造する。なお、樹脂粒子に発泡剤を含浸させる要領としては、公知の要領を用い得る。例えば、密閉可能なオートクレーブ内に、樹脂粒子、分散剤及び水を供給して撹拌することによって、樹脂粒子を水中に分散させて分散液を製造し、この分散液中に発泡剤を圧入し、樹脂粒子中に発泡剤を含浸させる方法（湿式含浸）が挙げられる。水を使用せずに発泡剤を含浸させてもよい（乾式含浸）。
分散剤としては、特に限定されず、例えば、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸ナトリウム、酸化マグネシウム、ハイドロキシアパタイト等の難水溶性無機物や、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような界面活性剤が挙げられる。
発泡剤としては、汎用のものが用いられ、例えば、空気、窒素、二酸化炭素（炭酸ガス）等の無機ガス；プロパン、ブタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素；ハロゲン化炭化水素が挙げられ、脂肪族炭化水素、無機ガスが好ましい。なお、発泡剤は単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【００３６】

樹脂粒子に含浸させる発泡剤の量は、樹脂粒子１００質量部に対して、１～１２質量部であることが好ましい。発泡剤の含有量が１質量部未満であると、発泡力が低くなり、高

い発泡倍率では、良好に発泡させ難いことがある。１２質量部を超えると、気泡膜の破れが生じやすくなり、可塑化効果が大きくなりすぎて、発泡時の粘度が低下しやすくなり、かつ収縮が起こりやすくなる。脂肪族炭化水素を発泡剤として用いる場合、より好ましい発泡剤の量は６～８質量部である。この範囲内であれば、発泡力を十分に高めることができ、高い発泡倍率であっても、より一層良好に発泡できる。発泡剤の含有量が８質量部以下であると、気泡膜の破れが抑えられ、可塑化効果が大きくなりすぎないために、発泡時の粘度の過度の低下が抑えられ、かつ収縮が抑えられる。

【００３７】

樹脂粒子１００質量部に対して含浸された発泡剤の含有量（含浸量）は、以下のようにして測定される。

樹脂粒子を圧力容器に入れる前の質量Ｘｇを測定する。圧力容器内で、樹脂粒子に発泡剤を含浸させた後、圧力容器から含浸物を取り出した後の質量Ｙｇを測定する。下記式により、樹脂粒子１００質量部に対して含浸された発泡剤の含有量（含浸量）が求められる。

発泡剤の含有量（質量部）＝((Ｙ－Ｘ)／Ｘ）×１００

脂肪族炭化水素を発泡剤として用いる場合、樹脂粒子への発泡剤の含浸温度は、低いと樹脂粒子に発泡剤を含浸させるのに要する時間が長くなって生産効率が低下することがある。また、高いと、樹脂粒子同士が融着して結合粒が発生することがある。含浸温度は、常温（２５℃）～１２０℃が好ましく、５０～１１０℃がより好ましい。発泡助剤（可塑剤）を、発泡剤と併用してもよい。発泡助剤（可塑剤）としては、アジピン酸ジイソブチル、トルエン、シクロヘキサン、エチルベンゼン等が挙げられる。

【００３８】

（２）発泡工程

発泡工程では、発泡性粒子を発泡させて、発泡粒子を得ることができれば発泡温度、加熱媒体は特に限定されない。

なお、発泡前に、発泡性粒子の表面に、ポリアミドパウダーや界面活性剤等の合着防止剤、帯電防止剤を塗布してもよい。帯電防止剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、及びステアリン酸モノグリセリド等が挙げられる。

【００３９】

（発泡成形体）

発泡成形体は、熱可塑性エラストマーと、耐熱性向上剤としての顔料とを含む熱可塑性エラストマー組成物を基材樹脂とする。発泡成形体は、顔料を含むことにより、高い耐熱性を有している。また、発泡成形体は、複数の発泡粒子の融着体から構成される。

発泡成形体における熱可塑性エラストマー、顔料及びそれらの含有割合は、上記熱可塑性エラストマー組成物と同様である。

発泡成形体は、０．０５～０．２５ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有することが好ましい。密度は、０．１０～０．２０ｇ／ｃｍ^{3}であることがより好ましい。

発泡成型体は、各種建築資材、靴の部材（例えば、インソール部材、ミッドソール部材）、スポーツ用品、緩衝材、シートクッション、自動車部材等の幅広い用途で使用できる。

発泡成形体は、発泡粒子が型内に複数充填された一対の金型を加熱媒体により加熱成形することで製造できる。例えば、多数の小孔を有する金型により構成された型内に発泡粒子を充填し、加圧水蒸気で発泡粒子を加熱発泡させ、発泡粒子間の空隙を埋めると共に、発泡粒子を相互に融着させ、一体化させることにより得ることができる。

【００４０】

発泡粒子に不活性ガス又は空気（以下、不活性ガス等と称する）を含浸させて、発泡粒子の発泡力を向上させてもよい。発泡力を向上させることにより、加熱発泡時に発泡粒子同士の融着性が向上し、発泡体は更に優れた発泡性を有する。なお、不活性ガスとしては、例えば、二酸化炭素、窒素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

発泡粒子に不活性ガス等を含浸させる方法としては、例えば、常圧以上の圧力を有する

不活性ガス等の雰囲気下に発泡粒子を置くことによって、発泡粒子中に不活性ガス等を含浸させる方法が挙げられる。発泡粒子は、金型内に充填する前に不活性ガス等が含浸されてもよいが、発泡粒子を金型内に充填した後に金型ごと不活性ガス等の雰囲気下に置くことで含浸されてもよい。なお、不活性ガスが窒素である場合、０．１～２．０ＭＰａ（ゲージ圧）の窒素雰囲気中に発泡粒子を２０分～２４時間に亘って放置することが好ましい。

【実施例】

【００４１】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

＜エラストマー及び組成物の融点及び結晶化温度＞

ＪＩＳ　Ｋ７１２１：１９８７、２０１２「プラスチックの転移温度測定方法」及び、ＪＩＳ　Ｋ７１２２：１９８７、２０１２「プラスチックの転移熱測定方法」に準拠した。但し、サンプリング方法及び温度条件に関しては次のように行った。エスアイアイ・ナノテクノロジー社製「ＤＳＣ６２２０、ＡＳＤ－２」示差走査熱量計又は日立ハイテクサイエンス社製「ＤＳＣ７０００Ｘ、ＡＳ－３」示差走査熱量計を用い、アルミニウム製測定容器の底にすきまのないよう試料を約６ｍｇ充填して、窒素ガス流量２０ｍＬ／ｍｉｎのもと、３０℃から－７０℃まで降温した後１０分間保持し、－７０℃から２２０℃まで昇温（１ｓｔ　Ｈｅａｔｉｎｇ)、１０分間保持後２２０℃から－７０℃まで降温（Ｃｏｏｌｉｎｇ）、１０分間保持後－７０℃から２２０℃まで昇温（２ｎｄ　Ｈｅａｔｉｎｇ)した時のＤＳＣ曲線を得た。なお、全ての昇温・降温は速度１０℃／ｍｉｎで行い、基準物質としてアルミナを用いた。本発明において、融点とは、装置付属の解析ソフトを用いて、２ｎｄ　Ｈｅａｔｉｎｇ過程にみられる最も大きな融解ピークのトップの温度を読み取った値とした。また、結晶化温度は、装置付属の解析ソフトを用いて、Ｃｏｏｌｉｎｇ過程にみられる、３ｍＪ／ｍｇ以上の熱量を有する最も高温側の結晶化ピークのトップ温度を読み取った値とした。

【００４２】

＜樹脂粒子の長さＬ及び平均径Ｄ＞

ノギスを用いて樹脂粒子の長さＬと平均径Ｄを測った。樹脂粒子を製造する際の押出方向の長さをＬ、押出方向に対して垂直方向の長さを平均径Ｄとした。

【００４３】

＜発泡粒子の嵩密度＞

まず、発泡粒子を測定試料としてＷｇ採取し、この測定試料をメスシリンダー内に自然落下させた後、メスシリンダーの底をたたいて試料の見掛け体積（Ｖ）ｃｍ^{3}を一定にし、その質量と体積を測定し、次式に基づいて発泡粒子の嵩密度を算出した。

嵩密度（ｇ／ｃｍ^3）＝測定試料の質量（Ｗ）／測定試料の体積（Ｖ）

【００４４】

＜発泡粒子の平均粒子径＞

発泡粒子約５０ｇをロータップ型篩振とう機（飯田製作所社製）を用いて、篩目開き１６．００ｍｍ、１３．２０ｍｍ、１１．２０ｍｍ、９．５０ｍｍ、８．００ｍｍ、６．７０ｍｍ、５．６０ｍｍ、４．７５ｍｍ、４．００ｍｍ、３．３５ｍｍ、２．８０ｍｍ、２．３６ｍｍ、２．００ｍｍ、１．７０ｍｍ、１．４０ｍｍ、１．１８ｍｍ、１．００ｍｍのＪＩＳ標準篩で５分間分級した。篩網上の試料質量を測定し、その結果から得られた累積質量分布曲線を元にして累積質量が５０％となる粒子径（メディアン径）を平均粒子径とした。

【００４５】

＜発泡粒子の連続気泡率＞

まず、体積測定空気比較式比重計の試料カップを用意し、この試料カップの８０％程度を満たす量の発泡粒子の全質量Ａ（ｇ）を測定した。次に、発泡粒子全体の体積Ｂ（ｃｍ^3）を比重計を用いて１－１／２－１気圧法により測定した。比重計は、例えば、東京サ

イエンス社から商品名「１０００型」にて市販されているものを用いた。続いて、金網製の容器を用意し、この金網製の容器を水中に浸漬し、この水中に浸漬した状態における金網製の容器の質量Ｃ（ｇ）を測定した。次に、この金網製の容器内に前記発泡粒子を全量入れた上で、この金網製の容器を水中に浸漬し、水中に浸漬した状態における金網製の容器とこの金網製容器に入れた発泡粒子の全量とを併せた質量Ｄ（ｇ）を測定した。そして、下記式に基づいて発泡粒子の見掛け体積Ｅ（ｃｍ^3）を算出し、この見掛け体積Ｅと上記発泡粒子全体の体積Ｂ（ｃｍ^3）とに基づいて下記式により発泡粒子の連続気泡率を算出した。なお、連続気泡率の算出においては水１ｇの体積を１ｃｍ^{3}とした。

Ｅ＝Ａ＋（Ｃ－Ｄ）

連続気泡率（％）＝１００×（Ｅ－Ｂ）／Ｅ

【００４６】

＜発泡成形体の密度＞

発泡成形体の密度はＪＩＳ　Ｋ　７２２２：２００５「発泡プラスチック及びゴム－見掛け密度の求め方」記載の方法で測定した。即ち、１００ｃｍ^{3}以上の試験片を材料の元のセル構造を変えない様に切断し、その質量を測定し、次式により算出した。

密度（ｇ／ｃｍ^3）＝試験片質量（ｇ）／試験片体積（ｃｍ^3）

測定用の試験片は、成形後７２時間以上経過した試料から１００ｍｍ×１００ｍｍ×元の成形体厚みに切り取り、温度２３±２℃、湿度５０±５％又は、温度２７±２℃、湿度６５±５％の雰囲気条件に１６時間以上放置したものを使用した。

【００４７】

＜発泡成形体の固体粘弾性＞

固体粘弾性測定装置には、（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）粘弾性スペクトロメータＥＸＳＴＡＲ　ＤＭＳ６１００を用いた。まず、発泡成形体をオーブンにて１００℃、３時間乾燥させた。その後、熱プレス機にて２００℃、５分間プレスを行い、長さ４０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚み０．７ｍｍの測定試料を得た。固体粘弾性測定装置を用い、引張制御モードにて窒素雰囲気下で周波数１Ｈｚ、昇温速度５℃／分、測定温度３０℃～２２０℃、チャック間隔２０ｍｍ、歪振幅５μｍ、最小張力／圧縮力２０ｍＮ、張力／圧縮力ゲイン１．２、力振幅初期値２０ｍＮの条件で固体粘弾性を測定した。測定より得られた固体粘弾性のグラフの変曲点の接線の交点が示す温度の値を算出した。接線の引き方の例を図１に示す。

【００４８】

実施例１

（１）樹脂粒子

ナイロン１２をハードセグメントとし、ポリテトラメチレングリコールをソフトセグメントとするアミド系エラストマー（商品名「ＰＥＢＡＸ５５３３」、融点１６０．１℃、結晶化温度１２４．５℃、アルケマ社製）１００質量部と、顔料としてのカーボンブラックのアミド系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：「ＰＥＢＡＸ５５３３」、顔料濃度１０質量％、彩華化学社製）を２．０質量部と、有機系気泡調整剤（商品名「花王ワックスＥＢＦＦ」、花王社製）０．３質量部を単軸押出機に供給して溶融混練することで、アミド系エラストマー組成物を得た。なお、単軸押出機内において、組成物を始めは１８０℃にて溶融混練した後に２２０℃まで昇温させながら溶融混練した。

続いて、溶融状態の組成物を冷却した後、単軸押出機の前端に取り付けたマルチノズル金型の各ノズルからアミド系エラストマーを押出した。なお、単軸押出機の前端に取り付けたマルチノズル金型（直径１．３ｍｍのノズルを８穴有する）の各ノズルから樹脂を押し出し、３０～５０℃の水中でカットした。得られた樹脂粒子は、粒子の長さＬが１．０～１．４ｍｍで、粒子の平均径Ｄが１．０～１．４ｍｍであった。樹脂粒子（組成物）の融点は１６０．５℃、結晶化温度１３６．３℃であった。

【００４９】

（２）発泡性粒子

樹脂粒子（平均粒子径１．２ｍｍ）１５ｋｇ（１００質量部）を加温密閉可能な内容積

４３リットルの耐圧回転式混合機に投入した。更に、合着防止剤としてエパン４５０（第一工業製薬社製）０．５質量部を投入し撹拌した。樹脂粒子を撹拌させながら、発泡剤としてブタン（ノルマルブタン：イソブタン＝７：３）１２質量部を圧入し、内部温度を７０℃に昇温させ２時間撹拌を続けたその後、２０℃まで冷却して混合機から除圧後すぐに取り出すことで、発泡性粒子を得た。

（３）発泡粒子

内容積５０Ｌの撹拌機付き円筒型予備発泡機に発泡性粒子を２ｋｇ投入し、０．２１ＭＰａの水蒸気で撹拌しながら、発泡させ、嵩密度０．０９ｇ／ｃｍ^{3}の発泡粒子を得た。得られた発泡粒子を密閉容器内に入れ、この密閉容器内に窒素を０．５ＭＰａの圧力で圧入して常温にて１８時間に亘って放置して発泡粒子に窒素を含浸した。

（４）発泡成形体

発泡粒子を密閉容器から取り出し、４００ｍｍ×３００ｍｍ×厚み１１．０ｍｍの大きさのキャビティを有する成形型のキャビティ内に充填し、０．２５ＭＰａの水蒸気で３５秒間加熱し成形を行い、発泡成形体を得た。

発泡成形体の密度は０．１０ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１５２．３℃であった。

【００５０】

実施例２

顔料を銅フタロシアニンのアミド系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：「ＰＥＢＡＸ５５３３」、顔料濃度１０質量％、彩華化学社製）に変更すること以外は実施例１と同様にして発泡成形体を得た。組成物の融点は１６１．１℃、結晶化温度１３６．４℃であった。発泡成形体の密度は０．１０ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１５３．１℃であった。

実施例３

エステル系エラストマー（商品名「ＰＥＬＰＲＥＮＥ　ＧＰ－４７５」、融点１４７．９℃、結晶化温度９６．７℃、東洋紡社製）１００質量部と、顔料としてのイソインドリンのエステル系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：「ＰＥＬＰＲＥＮＥ　ＧＰ－４７５」、顔料濃度１０％、彩華化学社製）５．０質量部と、有機系気泡調整剤（商品名「花王ワックスＥＢＦＦ」、花王社製）０．３質量部を単軸押出機に供給して溶融混練することで、エステル系エラストマー組成物を得た。以降は実施例１と同様にして発泡成形体を得た。組成物の融点は１５３．７℃、結晶化温度１１６．５℃であった。発泡成形体の密度は０．１３ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１５０．８℃であった。

実施例４

顔料をジケトピロロピロール（ＤＰＰ）のエステル系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：「ＰＥＬＰＲＥＮＥ　ＧＰ－４７５」、顔料濃度１０質量％、彩華化学社製）に変更すること以外は実施例３と同様にして発泡成形体を得た。組成物の融点は１５３．５℃、結晶化温度１１６．８℃であった。発泡成形体の密度は０．１３ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１５０．５℃であった。

【００５１】

実施例５

顔料をジクロロキナクリドンのエステル系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：「ＰＥＬＰＲＥＮＥ　ＧＰ－４７５」、顔料濃度１０質量％、彩華化学社製）に変更すること以外は実施例３と同様にして発泡成形体を得た。組成物の融点は１５４．１℃、結晶化温度１２２．７℃であった。発泡成形体の密度は０．１３ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１５０．８℃であった。

実施例６

顔料をカーボンブラックのエステル系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：「ＰＥＬＰＲＥＮＥ　ＧＰ－４７５」、顔料濃度１０質量％、彩華化学社製）５質量部に変更すること以外は実施例３と同様にして発泡成形体を得た。組成物の融点は１５３．２℃、結晶化温度１１５．０℃であった。発泡成形体の密度は０．１３ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１４８．３℃であった。

実施例７
顔料をカーボンブラックのエステル系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：「ＰＥＬＰＲＥＮＥ　ＧＰ－４７５」、顔料濃度１０質量％、彩華化学社製）１０質量部に変更すること以外は実施例３と同様にして発泡成形体を得た。組成物の融点は１５３．９℃、結晶化温度１１９．３℃であった。発泡成形体の密度は０．１３ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１４９．５℃であった。
実施例８
顔料を銅フタロシアニンのエステル系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：「ＰＥＬＰＲＥＮＥ　ＧＰ－４７５」、顔料濃度１０質量％、彩華化学社製）５質量部に変更すること以外は実施例３と同様にして発泡成形体を得た。組成物の融点は１５２．８℃、結晶化温度１２１．９℃であった。発泡成形体の密度は０．１３ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１４８．８℃であった。
実施例９
顔料を銅フタロシアニンのエステル系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：「ＰＥＬＰＲＥＮＥ　ＧＰ－４７５」、顔料濃度１０質量％、彩華化学社製）１０質量部に変更すること以外は実施例３と同様にして発泡成形体を得た。組成物の融点は１５１．２℃、結晶化温度１２２．８℃であった。発泡成形体の密度は０．１３ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１４９．３℃であった。
実施例１０
オレフィン系エラストマー（商品名「Ｒ１１０Ｅ」、融点１５５．６℃、結晶化温度１０１．６℃、プライムポリマー社製）１００質量部と、顔料としてのカーボンブラックのオレフィン系エラストマー樹脂マスターバッチ（構成する樹脂：ポリプロピレン、顔料濃度２０質量％、トーヨーカラー社製）２．５質量部と、有機系気泡調整剤（商品名「花王ワックスＥＢＦＦ」、花王社製）０．３質量部を単軸押出機に供給して溶融混練することで、オレフィン系エラストマー組成物を得た。以降は実施例１と同様にして発泡成形体を得た。組成物の融点は１５３．６℃、結晶化温度１１６．３℃であった。発泡成形体の密度は０．１０ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１５０．３℃であった。
【００５２】
比較例１
ナイロン１２をハードセグメントとし、ポリテトラメチレングリコールをソフトセグメントとするアミド系エラストマー（商品名「ＰＥＢＡＸ５５３３」、融点１６０．１℃、結晶化温度１２４．５℃、アルケマ社製）１００質量部と、有機系気泡調整剤（商品名「花王ワックスＥＢＦＦ」、花王社製）０．３質量部を単軸押出機に供給して溶融混練することで、アミド系エラストマー組成物を得た。以降は実施例１と同様にして発泡成形体を得た。発泡成形体の密度は０．１０ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１４６．０℃であった。
比較例２
エステル系エラストマー（商品名「ＰＥＬＰＲＥＮＥ　ＧＰ－４７５」、融点１４７．９℃、結晶化温度９６．７℃、東洋紡社製）１００質量部と、有機系気泡調整剤（商品名「花王ワックスＥＢＦＦ」、花王社製）０．３質量部を単軸押出機に供給して溶融混練することで、エステル系エラストマー組成物を得た。以降は実施例１と同様にして発泡成形体を得た。発泡成形体の密度は０．１３ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１４６．６℃であった。
比較例３
オレフィン系エラストマー（商品名「Ｒ１１０Ｅ」、融点１５５．６℃、結晶化温度１０１．６℃、プライムポリマー社製）１００質量部と、有機系気泡調整剤（商品名「花王ワックスＥＢＦＦ」、花王社製）０．３質量部を単軸押出機に供給して溶融混練することで、オレフィン系エラストマー組成物を得た。以降は実施例１と同様にして発泡成形体を得た。発泡成形体の密度は０．１０ｇ／ｃｍ^3、固体粘弾性は１４６．２℃であった。
実施例１～１０及び比較例１～４の製造条件及び各種物性を表１に示す。表中、ＡＥはアミド系エラストマー、ＥＥはエステル系エラストマー、ＯＥはオレフィン系エラストマ

ー、ＣＢはカーボンブラック、ＣｕＰは銅フタロシアニン、イソＩはイソインドリン、ＤＰＰはジケトピロロピロール、ジＣｌＱはジクロロキナクリドンを意味する。

【００５３】

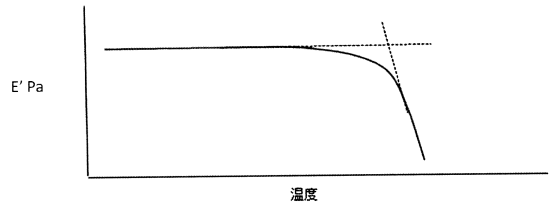
【表１】

	単位		実施例									比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
樹脂種		AE	AE	EE	EE	EE	EE	EE	EE	EE	OE	AE	EE	OE
顔料種		CB	CuP	イソI	DPP	ジClQ	CB	CB	CuP	CuP	CB	—	—	—
顔料濃度	質量部	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	—	—	—
融点Tm	℃	160.5	161.1	153.7	153.5	154.1	153.2	153.9	151.2	151.2	153.6	160.1	147.9	155.6
結晶化温度Tc	℃	136.3	136.4	116.5	116.8	122.7	115.0	119.3	122.8	122.8	116.3	124.5	96.7	101.6
(Tm-Tc)	℃	24.2	24.7	37.2	36.7	31.4	38.2	34.6	28.4	28.4	37.3	35.6	51.2	54.0
固体粘弾性	℃	152.3	153.1	150.8	150.5	150.8	148.3	149.5	149.3	149.3	150.3	146.0	146.6	146.2

【００５４】

表１より、顔料を含む組成物から得られた発泡成形体は、顔料未含有の発泡成形体より、向上した耐熱性（固体粘弾性）を示すことが分かる。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　山下　洵史
奈良県天理市森本町６７０番地　積水化成品工業株式会社内
(72)発明者　権藤　裕一
奈良県天理市森本町６７０番地　積水化成品工業株式会社内
(72)発明者　近藤　広隆
奈良県天理市森本町６７０番地　積水化成品工業株式会社内
(72)発明者　高野　雅之
奈良県天理市森本町６７０番地　積水化成品工業株式会社内

審査官　三原　健治

(56)参考文献　特開２０１８－０７６４６４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－０４４０４２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ
Ｃ０８Ｌ