

(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  
2016年12月8日(08.12.2016)



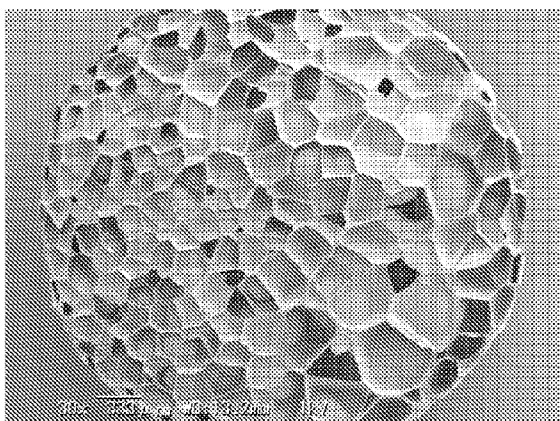
(10) 国際公開番号  
WO 2016/194737 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 9/18 (2006.01) C08J 9/228 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065471
- (22) 国際出願日: 2016年5月25日(25.05.2016)
- (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 2015-111617 2015年6月1日(01.06.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社ジェイエスピー(JSP CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 越田 展允(KOSHITA, Nobumasa); 〒5100881 三重県四日市市大字六呂見653-2 株式会社ジェイエスピー 四日市研究所内 Mie (JP). 西島 浩気(NISHIJIMA, Koki); 〒5100881 三重県四日市市大字六呂見653-2 株式会社ジェイエスピー 四日市研究所内 Mie (JP). 及川 政春(OIKAWA, Masaharu); 〒5100881 三重県四日市市大字六呂見653-2 株式会社ジェイエスピー 四日市研究所内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 平澤 賢一(HIRASAWA, Kenichi); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号
- (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EXPANDED THERMOPLASTIC POLYURETHANE PARTICLES AND EXPANDED THERMOPLASTIC POLYURETHANE PARTICLE MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性ポリウレタン発泡粒子及び熱可塑性ポリウレタン発泡粒子成形体

[図1]



(57) Abstract: Provided are expanded particles with which it is possible to obtain an expanded thermoplastic polyurethane particle molded article having excellent physical properties such as compression characteristics and impact resilience, and an expanded thermoplastic polyurethane particle molded article. Expanded thermoplastic polyurethane particles wherein the expanded thermoplastic polyurethane particles have a Shore A hardness of the thermoplastic polyurethane of 85 or higher, an average cell diameter of the expanded particles of 50-300 μm, and a closed cell ratio of 60% or higher when the expanded thermoplastic polyurethane particles are bisected, and an expanded thermoplastic polyurethane particle molded article obtained by molding the same.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/194737 A1



---

圧縮特性や反発弾性等の物性に優れた熱可塑性ポリウレタン発泡粒子成形体を得ることができる発泡粒子及び熱可塑性ポリウレタン発泡粒子成形体を提供する。熱可塑性ポリウレタン発泡粒子であって、前記熱可塑性ポリウレタンのショアA硬度が85以上であり、前記発泡粒子の平均気泡径が50~300 $\mu\text{m}$ であり、前記熱可塑性ポリウレタン発泡粒子を2等分したときの独立気泡率が60%以上である、熱可塑性ポリウレタン発泡粒子及びこれを型内成形してなる熱可塑性ポリウレタン発泡粒子成形体。

## 明 細 書

発明の名称：

熱可塑性ポリウレタン発泡粒子及び熱可塑性ポリウレタン発泡粒子成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性ポリウレタン (Thermoplastic Polyurethane) 発泡粒子及び熱可塑性ポリウレタン発泡粒子成形体に関する。なお、熱可塑性ポリウレタンは、以下、TPUと略称する場合がある。

### 背景技術

[0002] TPUは、熱可塑性エラストマーの一種として知られている。そして、TPUは、加硫ゴムに近い特性を示すため、優れた耐摩耗性や耐寒性、反発弾性を有している。また、TPUの機械的強度は高く、TPUは、エンジニアリングエラストマーとして位置付けられており、緩衝材や防振材、スポーツ用品、自動車用部材等の様々な用途で使用されている。

[0003] このTPUを発泡させた発泡成形体は、耐摩耗性や反発弾性等の優れた特性を保ちつつ、軽量化や柔軟化を図ることができるため、今後、スポーツ用品、自動車用部材等の用途展開が期待される。TPUの発泡成形体は、押出発泡法や、発泡粒子を用いた型内成形法等により製造することができる。近年、特に、金型形状に合わせた様々な形状の発泡成形体が得られることから、型内成形法に適用可能な発泡粒子が求められている。

[0004] このような発泡粒子としては、一般には、特許文献1に記載されているようなガス含浸予備発泡法により製造されたものや、特許文献2に記載されているようなダイレクト発泡法により製造されたものがある。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－113664号公報

特許文献2：米国特許出願公開第2012／0329892号明細書

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、TPU発泡粒子を型内成形して、TPU発泡粒子成形体を得る場合に、従来のTPU発泡粒子から得られる発泡粒子成形体は、成形体の圧縮永久歪や反発弾性率の点で、必ずしも十分な特性を有していなかった。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は、圧縮特性や反発弾性等の物性に優れたTPU発泡粒子成形体を得ることができる発泡粒子及び圧縮特性や反発弾性等の物性に優れたTPU発泡粒子成形体を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔5〕を提供する。

〔1〕熱可塑性ポリウレタン発泡粒子であって、前記熱可塑性ポリウレタンのショアA硬度が85以上であり、前記発泡粒子の平均気泡径が50～300 $\mu\text{m}$ であり、前記発泡粒子を2等分したときの独立気泡率が60%以上である、熱可塑性ポリウレタン発泡粒子。

〔2〕前記熱可塑性ポリウレタンの190 $^{\circ}\text{C}$ 、荷重10kgにおけるメルトフローレイトが60g/10分以下である、上記〔1〕に記載の熱可塑性ポリウレタン発泡粒子。

〔3〕前記熱可塑性ポリウレタンの軟化温度が110～160 $^{\circ}\text{C}$ である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の熱可塑性ポリウレタン発泡粒子。

〔4〕前記発泡粒子の見掛け密度が0.3g/cm<sup>3</sup>以下である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の熱可塑性ポリウレタン発泡粒子。

〔5〕上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の熱可塑性ポリウレタン発泡粒子を型内成形してなる熱可塑性ポリウレタン発泡粒子成形体。

## 発明の効果

[0009] 本発明の発泡粒子を構成しているTPUが所定のショアA硬度を満足するものであり、かつ、本発明の発泡粒子は所定の平均気泡径及び独立気泡率を有している。このような発泡粒子を型内成形して得られる発泡粒子成形体は

、圧縮永久歪が小さく、かつ反発弾性率が大きい、優れた特性を有する。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例3の発泡粒子の断面の走査電子顕微鏡（SEM）写真である。

[図2]実施例5の発泡粒子の断面のSEM写真である。

[図3]比較例1の発泡粒子の断面のSEM写真である。

[図4]比較例2の発泡粒子の断面のSEM写真である。

[図5]比較例3の発泡粒子の断面のSEM写真である。

[図6]比較例6の発泡粒子の断面のSEM写真である。

[図7]比較例7の発泡粒子の断面のSEM写真である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本発明のTPU発泡粒子は、発泡粒子を構成しているTPUのショアA硬度が85以上であり、前記発泡粒子の平均気泡径が50～300 $\mu$ mであり、前記TPU発泡粒子を2等分したときの独立気泡率が60%以上である。

[0012] [熱可塑性ポリウレタン（TPU）]

本発明の発泡粒子を構成するTPUは、長鎖ポリオールとジイソシアネートとがウレタン結合で重合したソフトセグメントと、短鎖グリコールとジイソシアネートとがウレタン結合で重合したハードセグメントとが、相互に結合した構造を有している。また、主に、ソフトセグメントが伸縮性を発現し、ウレタン結合部が強固な水素結合を生成する。そして、ソフトセグメントとハードセグメントの比率によって、可塑剤等の添加剤を要することなく、TPUの硬度を調節することができる。

[0013] TPUには、主にエステル系及びエーテル系のタイプがあり、特に、長鎖ポリオールのタイプが、得られるTPUの特性に影響を与える。エステル系TPUは、特に、機械的強度や耐熱性に優れる。一方、エーテル系TPUは、特に、耐寒性や耐加水分解、耐菌性に優れている。したがって、TPU発泡粒子成形体に求められる特性に応じて、使用するTPU樹脂粒子の種類を適宜選択することができる。

[0014] エステル系TPUを構成する長鎖ポリオールとしては、例えば、エチレン

エーテルグリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ブテンジオール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルジオール、ペンタンジオール等の多価アルコールと、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、芳香族カルボン酸等の二塩基酸との縮合反応により得られる化合物や、 $\epsilon$ -カプロラクトンや $\gamma$ -バレロラクトンを開環重合して得られるようなラクトン系エステルポリオール、ポリカーボナートポリオール等が挙げられる。

一方、エーテル系TPUを構成する長鎖ポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

短鎖グリコールとしては、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、ブテンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

また、ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0015] 前記TPUの構成要素は、特に限定されるものではない。得られるTPU発泡粒子成形体に求められる物性に応じて、前記TPUの構成要素が適宜選択される。したがって、上述したエーテル系TPU及びエステル系TPUのいずれであってもよい。エステル系TPUは、機械的強度がより高く、型内成形時に他の樹脂材料との接着性にも優れているという利点を有している。また、エステル系TPUは、発泡剤として好適に使用される二酸化炭素との親和性がよく、発泡粒子の発泡倍率を高くしやすい。一方、エーテル系TPUは、成形時の成形圧を低くすることができ、成形体の収縮が起こり難くなるという利点を有している。

[0016] また、本発明の発泡粒子は、前記TPUにより構成される。ただし、発泡粒子成形体の用途、目的に応じて、ポリオレフィンやスチレン系エラストマー、スチレン系樹脂等の他の重合体を、本発明の目的を阻害しない範囲で前記TPUに混合して使用することができる。なお、これらの他の重合体の使用量は、TPU100質量部に対して、30質量部以下であることが好ましく、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。

[0017] また、前記発泡粒子を構成するTPUは、軟化温度が110～160℃であることが好ましい。TPUの軟化温度が上記範囲内であれば、より成形性や融着性に優れた発泡粒子となる。上記観点から、前記軟化温度の下限は、115℃であることがより好ましい。

[0018] また、前記発泡粒子を構成しているTPUは、190℃、荷重10kgにおけるメルトフローレート（MFR）が60g/10分以下であることが好ましい。MFRが上記範囲内であれば、発泡時に気泡の合一が起こり難く、また、気泡膜の破壊が起こり難くなる。したがって、上記要件を満足する発泡粒子は、物性が良好な発泡粒子となる。前記MFRの下限は、1g/10分であることが好ましく、より好ましくは5g/10分である。一方、前記MFRの上限は、50g/10分であることが好ましく、より好ましくは40g/10分である。

[0019] 前記発泡粒子を構成しているTPUは、ショアA硬度が85以上である。ショアA硬度が85未満である場合は、TPUを構成するハードセグメントの割合が低く、発泡後における発泡粒子形状の維持が困難である。また、圧縮永久歪が小さく、かつ反発弾性率が大きい発泡粒子成形体を得ることが困難となる。

なお、発泡粒子の成形圧が高くなり、発泡粒子の成形性が低下する観点から、ショアA硬度の上限は、概ね95以下であることが好ましい。特に、発泡剤として二酸化炭素を用いた場合には、樹脂粒子を発泡させた後に、発泡粒子が収縮しやすくなる。この収縮を抑制する観点から、ショアA硬度の下

限は、86であることが好ましく、上限は、93であることが好ましい。

ここで、ショアA硬度とは、ASTM D2240に準拠して測定されたショアA硬度を意味する。具体的には、タイプAデュロメータであるアスカークーゴム硬度計A型（高分子計器株式会社製）、デジタル硬度計（株式会社東洋精機製作所製）等の市販のショア硬度計を用いて、温度23℃、相対湿度50%の条件下で成形物の平坦面で測定された値である。

なお、発泡粒子を構成しているTPUの軟化温度、メルトフローレート（MFR）、及びショアA硬度は、後述する実施例に記載の方法による前処理を行った後の発泡粒子について測定したものである。

[0020] [発泡粒子]

本発明のTPU発泡粒子の平均気泡径は50～300 $\mu\text{m}$ である。

平均気泡径が50 $\mu\text{m}$ 未満である場合には、発泡粒子成形体の圧縮永久歪や反発弾性率等の物性が低下するおそれがある。上記観点から、前記平均気泡径の下限は、70 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは100 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは110 $\mu\text{m}$ である。一方、平均気泡径が300 $\mu\text{m}$ を超える場合には、良好な発泡粒子成形体を得ることが困難となるおそれがある。上記観点から、前記平均気泡径の上限は、280 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは250 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは230 $\mu\text{m}$ である。

なお、前記平均気泡径は、以下のようにして測定できる。まず、発泡粒子を略2等分し、切断面の拡大写真を撮影する。この拡大写真において、気泡切断面の略中心を通る4本の線分を、該気泡切断面の略中心から切断粒子表面へ等角で8方向に延びる放射状の直線となるように引く。そして前記4本の線分と交わる気泡の数N（個）を計測する。一方、前記4本の線分の合計長さL（ $\mu\text{m}$ ）を測定する。そして、その合計長さLを気泡数Nで除した値（ $L/N$ ）が前記平均気泡径となる。

[0021] 前記TPU発泡粒子の中心部における平均気泡径（A）が300 $\mu\text{m}$ 以下であれば、発泡粒子の中心部には空洞部が形成されていないので、発泡粒子は優れた成形性を有する。上記観点から、発泡粒子の中心部の平均気泡径（

A) の上限は、 $280\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、さらに好ましくは $250\ \mu\text{m}$ である。

また、該発泡粒子の中心部における平均気泡径 (A) と該発泡粒子の表層部における平均気泡径 (B) との比 (A/B) が、5以下であることが好ましい。平均気泡径 (A) と平均気泡径 (B) が上記の比を満足する場合には、発泡粒子の気泡径がより均一となるので、発泡粒子は優れた寸法安定性や優れた物性を有する。上記観点から、前記比 (A/B) の下限は、0.5であることがより好ましく、さらに好ましくは0.8であり、最も好ましくは1.0である。一方、前記比 (A/B) の上限は、2であることがより好ましく、さらに好ましくは1.6である。

なお、前記平均気泡径 (A) 及び (B) は、以下のようにして測定できる。まず、発泡粒子を2等分した切断面の拡大写真において、発泡粒子の表面 (輪郭) の一方から他方の表面にわたって、気泡切断面の略中心を通る4本の線分を引く。そして、前記4本の各線分を3等分し、3等分した各線分上に存在する気泡の平均気泡径を求める。なお、前記3等分した分の外側部分の2ヶ所を表層部とし、内側の1ヶ所を中心部とする。前記拡大写真に前記3等分した線分に跨るような $500\ \mu\text{m}$ 以上の過大気泡 (空洞部分) が存在する場合は、中心部においてはそのまま気泡径を測定し、表層部においては該気泡を除外して測定する。

[0022] 軽量性の観点から、前記TPU発泡粒子の見掛け密度は $0.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。発泡粒子の見掛け密度が $0.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であっても、本発明の発泡粒子は優れた二次発泡性を有するとともに、優れた成形性を有する。前記見掛け密度の下限は、 $0.02\ \text{g}/\text{cm}^3$ であることがより好ましく、さらに好ましくは $0.03\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。一方、前記見掛け密度の上限は、 $0.25\ \text{g}/\text{cm}^3$ であることがより好ましく、さらに好ましくは $0.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。

[0023] 前記発泡粒子の独立気泡率 (C) は、発泡粒子の発泡成形性や、前記発泡粒子から得られる発泡粒子成形体の機械的強度や表面平滑性等の観点から、

70%以上であることが好ましい。前記独立気泡率(C)の下限は、80%であることがより好ましく、さらに好ましくは90%である。

[0024] また、前記発泡粒子を2等分したときの独立気泡率(D)は60%以上である。上記要件を満足する発泡粒子であれば、樹脂の溶融によると見られる空洞部分(過大気泡)が発泡粒子内に存在しないので、発泡粒子は優れた成形性や優れた物性を有する。前記独立気泡率(D)が60%未満である場合、発泡粒子は空洞部分を有するので、発泡粒子の成形性が著しく低下し、良好な発泡粒子成形体を得られなくなる。

なお、発泡粒子を2等分したときの独立気泡率(D)とは、発泡粒子を2等分に切断したサンプルにおいて測定された独立気泡率である。また、ここで言う2等分とは、正確に2等分である必要はなく、目視において略2等分の体積であれば足りる。

[0025] 発泡粒子を2等分したときの独立気泡率(D)は、発泡粒子中に過大気泡が存在する場合には、発泡粒子の独立気泡率(C)よりも極端に低下する傾向がある。ここで、前記独立気泡率(C)は、発泡粒子を2等分しないで測定した独立気泡率である。なお、独立気泡率(C)を測定する際には、過大気泡が存在していたとしても発泡粒子全体としては独立気泡として測定される。一方、発泡粒子を2等分することによって、独立気泡率(D)は、過大気泡が露出した状態で測定される。以上から、独立気泡率(D)により、過大気泡の有無を判別することができる。上記観点から、前記独立気泡率(D)の下限は、65%であることが好ましく、より好ましくは70%である。

[0026] なお、独立気泡率(C)は、以下のようにして測定できる。まず、養生後の嵩体積約20cm<sup>3</sup>の発泡粒子を測定用サンプルとし、発泡粒子の質量W(g)と、水没法により発泡粒子の見掛け体積V<sub>a</sub>(cm<sup>3</sup>)とを恒温室内で測定する。その後、前記測定用サンプルを十分に乾燥させた後、ASTM D 2856の手順Cに準じ、空気比較式比重計930(東芝・ベックマン株式会社製)を用いて、真の体積(発泡粒子を構成する樹脂の体積と、発泡粒子内の独立気泡の全体積との和)V<sub>x</sub>(cm<sup>3</sup>)を測定する。そして、下記式に

より、TPU原料樹脂の密度を $\rho$ として、独立気泡率(C) (%)を算出する。

$$\text{独立気泡率 (\%)} = \{ (V_x - W/\rho) / (V_a - W/\rho) \} \times 100$$

また、独立気泡率(C)を測定した後のサンプルを、カッター等で略2等分する。そして、2等分したサンプルについて、再度、 $V_x$  (D)を測定する。そして、上記の独立気泡率(C)の算出と同様にして、上式に $V_x$  (D)を代入して発泡粒子を2等分したときの独立気泡率(D) (%)を算出する。

[0027] また、前記発泡粒子の最大粒子径は、1～8mmであることが好ましい。上記範囲内であれば、樹脂粒子が発泡する時、又は気泡が形成もしくは成長する時に、発泡粒子の表面が急激に冷やされて気泡が不均一となることがない。したがって、このような発泡粒子から得られる発泡粒子成形体は優れた物性を有する。上記観点から、前記最大粒子径の下限は、1.5mmであることがより好ましく、さらに好ましくは2mmである。一方、前記最大粒子径の上限は、5mmであることがより好ましく、さらに好ましくは4mmである。なお、本明細書で言う発泡粒子の最大粒子径は各発泡粒子の最大直径を意味し、最小粒子径は各発泡粒子の最小直径を意味する。

また、前記最大粒子径と最小粒子径との比は、2以下であることが好ましい。前記最大粒子径と最小粒子径との比の下限は、1であることが好ましく、上限は、1.5であることが好ましい。なお、前記最大粒子径と最小粒子径との比は、各発泡粒子の最大粒子径(Q)と最小粒子径(R)を測定し、その比(Q/R)を算出した値を意味するものとする。

[0028] [TPU発泡粒子の製造方法]

本発明のTPU発泡粒子は、その製造方法は特に限定されるものではないが、以下の工程(1)と(2)を含む製造方法で得ることが好ましい。具体的には、本発明のTPU発泡粒子は、密閉容器内でTPU樹脂粒子を分散媒中に分散させるとともに、加熱下で前記樹脂粒子に二酸化炭素を含浸させて発泡性樹脂粒子とする工程(1)と、前記発泡性樹脂粒子を、前記密閉容器

から、前記TPUの軟化温度より30℃低い温度以上にて低圧下に放出して発泡させ、TPU発泡粒子を得る工程(2)とを含む製造方法により得られる。

このような発泡粒子の製造方法は、ダイレクト発泡法と呼ばれる。具体的には、まず、密閉容器内で分散媒体中の樹脂粒子に、高圧下、比較的高温で、発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を得る。そして、そのまま分散媒体とともに、該発泡性樹脂粒子を密閉容器から低圧下に放出して発泡粒子を得る。

[0029] 本発明の発泡粒子は、発泡剤として二酸化炭素を使用したダイレクト発泡法により得ることができる。上記の方法により、平均気泡径が50~300 $\mu$ mである発泡粒子を容易に製造することができる。さらに、発泡剤として二酸化炭素を使用することにより、従来のようにブタン等の可燃性の炭化水素を使用する場合のような防爆対策は不要である。したがって、製造設備において、安全性を確保することが容易であり、設備投資コストを低減することができる。

[0030] <工程(1)>

まず、上記工程(1)では、密閉容器内でTPU樹脂粒子を分散媒体中に分散させるとともに、加熱下で二酸化炭素を前記樹脂粒子に含浸させて発泡性樹脂粒子を得る。

具体的には、密閉容器内で樹脂粒子を分散媒中に分散させた状態で、密閉容器の中に発泡剤として二酸化炭素を導入し、加熱する。このとき、密閉容器内は高温高圧雰囲気となるので、軟化した樹脂粒子中に二酸化炭素が含浸される。

[0031] なお、原料として用いられるTPU樹脂粒子の、190℃、荷重10kgにおけるメルトフローレイト(MFR)が40g/10分以下であることが好ましい。上記範囲内であれば、発泡粒子製造時におけるTPU樹脂の加水分解の影響が小さくなる。また、発泡時における気泡の合一や発泡時における気泡膜の破壊が抑制されるので、発泡粒子の中心部分に空洞部分が形成さ

れ難くなる。したがって、良好な発泡粒子を得ることができる。上記観点から、前記MFRの下限は、0.1g/10分であることが好ましく、より好ましくは0.3g/10分である。一方、前記MFRの上限は、30g/10分であることが好ましく、より好ましくは20g/10分である。

また、原料として用いられるTPU樹脂粒子の軟化温度は、120~170℃であることが好ましい。上記範囲内であれば、樹脂粒子が発泡する際の温度で、気泡膜が加熱に耐えられずに破壊されたり、発泡粒子に過大気泡が形成されたりすることがない。したがって、得られる発泡粒子は優れた二次発泡性や成形性を有する。また、発泡時に分散媒として水を使用する場合、TPUの加水分解の進行が抑制される。上記観点から、前記軟化温度の下限は、125℃であることが好ましく、より好ましくは130℃である。一方、前記軟化温度の上限は、165℃であることが好ましく、より好ましくは160℃である。

[0032] 前記TPU樹脂粒子の1個の質量は、目的とするTPU発泡粒子の大きさや発泡倍率に応じて適宜設定されるが、0.5~30mgであることが好ましい。前記質量の下限は、より好ましくは1mgである。一方、前記質量の上限は、より好ましくは20mgである。上記範囲内であれば、TPU発泡粒子は、金型内へ充填しやすい大きさである。また、発泡粒子は優れた成形性を有する。

なお、TPU樹脂粒子は、その製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法により得ることができる。例えば、押出機先端に付設された口金の小孔からストランド状に樹脂溶融物を押し出し、押出された樹脂溶融物をペレタイザーで所定の質量となるように切断する方法で、TPU樹脂粒子が得られる。

[0033] また、前記TPU樹脂粒子には、通常使用される気泡調整剤、帯電防止剤、導電性付与剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、金属不活性剤、顔料、染料、結晶核剤、充填材等の各種の添加剤を、必要に応じて適宜配合することができる。気泡調整剤としては、タルク、塩化ナトリウム、炭酸

カルシウム、シリカ、酸化チタン、石膏、ゼオライト、ホウ砂、水酸化アルミニウム、カーボン等の無機物の他、リン酸系核剤、フェノール系核剤、アミン系核剤、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の有機系核剤が挙げられる。これらの各種添加剤の添加量は、発泡粒子成形体の用途目的により異なるが、前記TPU100質量部に対して25質量部以下であることが好ましい。また、前記添加量の上限は、より好ましくは15質量部、さらに好ましくは10質量部、最も好ましくは5質量部である。

[0034] 前記TPU樹脂粒子は、オートクレーブ等の加圧可能な密閉容器中で、分散媒である水性媒体（通常は水）に分散させる。

分散媒中には、必要に応じて、酸化アルミニウム、第三リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化亜鉛、カオリン、マイカ、及びタルク等の難水溶性無機物質等の分散剤を添加することが好ましい。また、分散媒中にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、及びアルカンスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤等の分散助剤を添加することもできる。分散剤の添加量において、樹脂粒子と分散剤との質量比（樹脂粒子／分散剤）が20～2000であることが好ましい。前記樹脂粒子と分散剤との質量比の下限は、より好ましくは30であり、上限は、より好ましくは1000である。また、分散剤と分散助剤との質量比（分散剤／分散助剤）は、1～500とすることが好ましい。前記分散剤と分散助剤との質量比の上限は、より好ましくは100である。

[0035] 発泡剤としては、二酸化炭素を用いることが好ましい。二酸化炭素を用いることにより、発泡時における気泡の微細化を防止することが可能となる。そして、所定の範囲の平均気泡径を有する発泡粒子がダイレクト発泡法により容易に得られる。また、無機系発泡剤の中でも、二酸化炭素がTPUとの高い相溶性を有するので、TPU樹脂粒子に均一に効率よく二酸化炭素を含ませることができる。さらに、発泡剤として二酸化炭素を用いれば、防爆対策が不要であり、安全性の確保が容易である。したがって、設備投資コストが低くなる。

[0036] なお、発泡剤としては、少なくとも二酸化炭素が用いられればよく、その他の物理発泡剤や化学発泡剤を併用することもできる。

その他の物理発泡剤としては、有機系物理発泡剤や無機系物理発泡剤が挙げられる。有機系物理発泡剤として、プロパン、ブタン、ヘキサン、ペンタン、及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、及びシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、クロロフロロメタン、トリフロロメタン、1, 1-ジフロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラフロロエタン、メチルクロライド、エチルクロライド、及びメチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、及びメチルエチルエーテル等のジアルキルエーテル等が挙げられる。また、無機系物理発泡剤として、窒素、アルゴン、空気、及び水等が挙げられる。

[0037] 発泡剤の使用量は、目的とする発泡粒子の見掛け密度、TPUの種類等を考慮して適宜設定される。通常、発泡剤の使用量は、樹脂粒子100質量部に対して0.5~30質量部であることが好ましい。また、発泡剤中の二酸化炭素の配合比率は、50質量%以上であることが好ましい。前記二酸化炭素の配合比率の下限は、より好ましくは70質量%、さらに好ましくは90質量%である。前記二酸化炭素の配合比率は、最も好ましくは100質量%である。

[0038] 短時間で二酸化炭素を十分にTPU樹脂粒子に含浸させるため、含浸工程は加熱下で行われることが好ましい。また、前記含浸工程は、TPU樹脂粒子の軟化温度より30℃低い温度以上にて加熱して行われることが好ましい。

また、前記密閉容器内の圧力（含浸圧力）の下限は、二酸化炭素をTPU樹脂粒子に十分に含浸させる観点から、0.5MPa（G）であることが好ましく、より好ましくは1.0MPa（G）、さらに好ましくは2.0MPa（G）である。一方、前記密閉容器内の圧力（含浸圧力）の上限は、概ね10MPa（G）であり、より好ましくは8.0MPa（G）であり、さらに好ましくは7.0MPa（G）であり、最も好ましくは5.0MPa（G）

)である。上記圧力範囲であれば、二酸化炭素をTPU樹脂粒子に十分に含浸させることができる。また、密閉容器の耐圧性を比較的確保しやすい。

また、加熱する時間(含浸時間)は、密閉容器内の圧力、TPU樹脂粒子の種類や質量等に応じて適宜設定される。生産性の観点から、0.05~3時間であることが好ましい。前記加熱する時間(含浸時間)の下限は、より好ましくは0.1時間であり、上限は、より好ましくは1時間である。

上記のようにして、TPU樹脂粒子に発泡剤が含浸され、発泡性樹脂粒子が得られる。

[0039] <工程(2)>

次に、上記工程(2)では、前記発泡性樹脂粒子を、前記TPU樹脂粒子の軟化温度( $T_s$ )より30℃低い温度( $(T_s - 30)^\circ\text{C}$ )以上にて、密閉容器から低圧下に放出して発泡させ、TPU発泡粒子を得ることが好ましい。

発泡性樹脂粒子を低圧下に放出する際には、密閉容器内の温度(発泡温度)をTPUの軟化温度よりも30℃低い温度以上とする。発泡剤として二酸化炭素を用い、このような温度範囲で発泡を行うことにより、発泡倍率が高く、平均気泡径が50~300 $\mu\text{m}$ であり、見掛け密度が低い発泡粒子を容易に得ることができる。

上記観点から、前記発泡温度の下限は、TPU樹脂粒子の軟化温度より27℃低い温度であることがより好ましく、さらに好ましくは25℃低い温度である。一方、前記発泡温度の上限は、TPU樹脂粒子の軟化温度より5℃低い温度であることがより好ましく、さらに好ましくは10℃低い温度である。

[0040] なお、密閉容器から発泡性樹脂粒子を放出する際は、二酸化炭素や空気等で、開放した前記容器内の温度及び圧力を一定に保持する、あるいは、徐々に高めるようにすることが好ましい。上記の方法により、得られる発泡粒子の見掛け密度や気泡径のばらつきを小さくすることができる。

[0041] なお、TPU発泡粒子は、特に、高発泡倍率とした場合には、収縮が起こ

りやすくなる。この収縮は、発泡粒子の気泡内に存在する温度の高い気体が、冷えたり、発泡粒子外部へ逸散したりすることにより、気泡内部が減圧状態となることによって生じる。特に、二酸化炭素は発泡粒子外部へ逸散しやすいため、発泡粒子の収縮が生じやすくなる。このような場合には、発泡後の発泡粒子を空気で加圧処理し、その後、大気圧下、安定状態で養生することが好ましい。具体的には、得られた発泡粒子を密閉容器内に入れ、30℃で、0.3MPaの圧縮空気により12時間加圧処理する。その後、密閉容器を放圧し、40℃の大気圧下で24時間、加圧処理が施された発泡粒子を放置することにより養生する。一方で、二酸化炭素を発泡剤として用いた場合には、特定の気泡径を有する発泡粒子となり、優れた物性を有する発泡粒子成形体を得ることが可能である。

[0042] また、上記のようにして得られた発泡粒子の発泡倍率をさらに高くしたい場合には、必要に応じて、二段発泡を行ってもよい。例えば、高圧雰囲気中の発泡粒子をスチームや加熱空気等を用いて加熱すること等により、より見掛け密度の低い発泡粒子を得ることができる。

[0043] [発泡粒子成形体]

本発明のTPU発泡粒子を型内成形して得られた発泡粒子成形体は、後述するように、優れた特性を有するものである。

反発弾性や軽量性等の特性が十分に発揮されるものとする観点から、TPU発泡粒子成形体の密度の下限は、 $0.05\text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1\text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.15\text{ g/cm}^3$ である。一方、TPU発泡粒子成形体の密度の上限は、 $0.4\text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、より好ましくは $0.3\text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.25\text{ g/cm}^3$ である。

[0044] また、前記TPU発泡粒子成形体の圧縮永久歪は、3%以下であることが好ましい。上記範囲内であれば、発泡粒子成形体はその優れた復元性を確実に発揮することができる。上記観点から、前記圧縮永久歪の上限は、2.5%であることがより好ましい。また、前記発泡粒子成形体の50%歪時の圧

縮応力は、300 kPa以下であることが好ましい。前記50%歪時の圧縮応力の上限は、より好ましくは290 kPaである。

また、前記TPU発泡粒子成形体の反発弾性率は、45%以上であることが好ましい。上記範囲内であれば、TPU発泡粒子成形体は広範な用途に適用できる。

[0045] 本発明のTPU発泡粒子成形体を得るための型内成形法は、特に限定されるものではなく、公知の方法により、所望の形態の成形体を得ることができる。例えば、以下のような方法が挙げられる。

まず、加熱及び冷却が可能であり、かつ開閉し密閉できる公知の熱可塑性樹脂発泡粒子型内成形用の金型キャビティ内に発泡粒子を充填する。そして、飽和蒸気圧が0.05~0.48 MPa (G) (金型内に供給される水蒸気の飽和蒸気圧の最大値)、好ましくは0.08~0.42 MPa (G)の飽和水蒸気を供給し、金型キャビティ内で発泡粒子を加熱膨張させ、発泡粒子相互を融着させて発泡粒子成形体を形成する。次いで、この発泡粒子成形体を冷却して、金型キャビティから取り出す。このようなバッチ式型内成形法(例えば、特公平4-46217号公報、及び特公平6-49795号公報等参照)を採用して、TPU発泡粒子成形体を製造することができる。

また、連続式成形方法(例えば、特開平9-104026号公報、特開平9-104027号公報、及び特開平10-180888号公報等参照)により製造することもできる。

[0046] 発泡粒子を金型キャビティ等の成形型内に充填する方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、圧縮充填法や、クラッキング充填法等も採用することもできる。また、上述した二段発泡における操作と同様に、高圧雰囲気中で、発泡粒子内の圧力を0.1~1.0 MPa (G)に調整する。そして、この発泡粒子を型内に充填して成形してもよい。

[0047] 型内成形法における飽和水蒸気による加熱方法は、公知の方法により、一方加熱、逆一方加熱、本加熱等の加熱方法を適宜組み合わせることができる。特に、予備加熱、一方加熱、逆一方加熱、本加熱の順に、発泡粒子を加熱す

る方法が好ましい。

なお、一方加熱とは、雄型又は雌型のいずれか一方の金型の内部に加熱媒体を供給してキャビティ内の発泡粒子を加熱し、次いで、他方の雌型又は雄型の内部から加熱媒体を排出させることを言う。また、前記一方加熱の場合とは加熱媒体が供給される側の金型と加熱媒体が排出される側の金型とが逆になる場合を、逆一方加熱と言う。

## 実施例

[0048] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

### [評価及び測定方法]

下記実施例及び比較例における原料樹脂粒子、発泡粒子及び発泡粒子成形体の各種物性は、以下のような評価及び測定により求めたものである。

[0049] (1) 軟化温度

前記軟化温度は、熱機械分析 (TMA ; Thermo-Mechanical Analyzer) により、J I S K 7 1 9 6 : 1 9 9 1 に準拠して測定した。熱機械分析装置 TMA 7 1 0 0 (株式会社日立ハイテクサイエンス社製) にて、針入プローブ (直径 1. 0 mm) を用いた。このプローブに 9 8 m N の荷重を掛け、厚さ 2 mm のサンプルに押し当て、測定温度範囲 3 0 ~ 2 5 0 ° C 、昇温速度 5 ° C / 分で昇温したときの、プローブの押し込み深さ (変位量) を測定した。変位量が急激に変化する温度を外挿して、軟化温度を求めた。

なお、発泡粒子の軟化温度は、該発泡粒子を熱プレスで十分に脱泡した後、2 0 0 ° C に加熱した加熱プレス盤で厚さ 2 mm のサンプルを作製し、相対湿度 5 0 % 、 2 3 ° C の恒温室内にて 1 0 日間放置し養生した後に測定した。

[0050] (2) メルトフローレイト (MFR)

前記メルトフローレイトは、J I S K 7 2 1 0 : 1 9 9 9 に基づいて、1 9 0 ° C 、荷重 1 0 k g の試験条件で測定した。

なお、発泡粒子の MFR は、該発泡粒子を相対湿度 5 0 % 、 2 3 ° C の恒温室内にて 1 0 日間放置し養生したサンプルを、測定機のシリンダー内で十分

に脱泡した後に測定した。

[0051] (3) ショアA硬度

ASTM D2240に準拠して、タイプAデュロメータであるアスカークゴム硬度計A型（高分子計器株式会社製）を用いて、相対湿度50%、23℃の条件下で、サンプルの平坦面でショアA硬度（タイプAデュロメータ硬さ）を測定した。

なお、発泡粒子のショアA硬度は、該発泡粒子を熱プレスで十分に脱泡した後、200℃に加熱した加熱プレス盤で厚さ2mmのサンプルを作製し、相対湿度50%、23℃の恒温室内にて10日間放置し養生した後に測定した。

[0052] 発泡粒子についての、以下の(4)～(7)の測定値は、得られた発泡粒子を密閉容器内に入れ、30℃で、0.3MPa(G)の圧縮空気により12時間加圧処理した後、密閉容器を放圧して40℃の大気圧下で24時間放置した後、相対湿度50%、23℃の恒温室内にて10日間放置し養生したサンプルについて測定した値である。

[0053] (4) 見掛け密度

23℃の水の入ったメスシリンダーに、約500mlの発泡粒子 $W_1$  (g)を、金網を用いて沈めた。水位上昇分から、金網の体積を考慮して、発泡粒子群の体積 $V_1$  (cm<sup>3</sup>)を求めた。そして、メスシリンダーに入れた発泡粒子の質量 $W_1$  (g)を体積 $V_1$ で除して( $W_1/V_1$ )、発泡粒子の見掛け密度(g/cm<sup>3</sup>)を求めた。

[0054] (5) 平均気泡径

発泡粒子を略2等分した切断面の顕微鏡による拡大写真を撮影した。この写真の発泡粒子の表面（輪郭）の一方から他方の表面にわたって、気泡切断面の略中心を通る4本の線分を引いた。これらの線分は、気泡切断面の略中心から切断粒子表面へ等角で8方向に延びる放射状の直線とした。そして、前記4本の線分と交わる気泡の数 $N$  (個)を計測した。前記4本の線分の合計長さ $L$  (μm)を気泡数 $N$ で除した値( $L/N$ )を、発泡粒子1個の平均

気泡径とした。10個の発泡粒子について同様の作業を行い、各発泡粒子の平均気泡径を相加平均した値を発泡粒子の平均気泡径とした。

[0055] (6) 中心部及び表層部の平均気泡径

発泡粒子を略2等分した切断面の顕微鏡による拡大写真を撮影した。この写真の発泡粒子の表面（輪郭）の一方から他方の表面にわたって、気泡切断面の略中心を通る4本の線分を引いた。次に、この4本の各線分を3等分し、3等分した各線分上に存在する気泡の平均気泡径を、前記(5)の平均気泡径と同様の方法で求めた。

なお、3等分した線分の外側部分の2ヶ所を表層部とし、内側部分の1ヶ所を中心部とした。前記3等分した線分に跨る500 $\mu$ m以上の過大気泡が存在する場合には、中心部においてはそのまま気泡径を測定し、表層部においては該気泡を除外して測定した。上記のようにして10個の発泡粒子について各発泡粒子の測定値を相加平均した値を算出した。

[0056] (7) 独立気泡率

嵩体積約20 $\text{cm}^3$ の発泡粒子を測定用サンプルとした。また、サンプルの質量 $W$  (g) を測定した。見掛け体積 $V_a$  ( $\text{cm}^3$ ) は水没法により測定した。前記測定用サンプルを十分に乾燥させた後、ASTM D2856の手順Cに準じ、空気比較式比重計930（東芝・ベックマン株式会社製）を用いて、真の体積（発泡粒子を構成する樹脂の体積と、発泡粒子内の独立気泡の全体積との和） $V_x$  ( $\text{cm}^3$ ) を測定した。そして、下記式により、独立気泡率(C) (%) を算出した。なお、発泡粒子を構成する樹脂の密度を $\rho$  (g/ $\text{cm}^3$ ) とする。

$$C (\%) = \{ (V_x - W / \rho) / (V_a - W / \rho) \} \times 100$$

5点のサンプルについて同様の作業を行い、各サンプルの独立気泡率の平均値を発泡粒子の独立気泡率(C)とした。

また、該測定後のサンプルをカッターで略2等分した後、再度、 $V_x$  (D) を測定し、発泡粒子を2等分したときの独立気泡率(D) (%) を、上記独立気泡率(C)と同様にして、下記式により算出した。

$$D (\%) = \{ (V \times (D) - W / \rho) / (V a - W / \rho) \} \times 100$$

[0057] 発泡粒子成形体についての、以下の(8)～(13)の測定値は、得られた発泡粒子成形体を、40℃の大気圧下で24時間養生した後、相対湿度50%、23℃の恒温室内にて10日間放置し養生したサンプルについて測定した値である。

[0058] (8) 成形体密度

発泡粒子成形体の質量を発泡粒子成形体の外形寸法から求めた体積により除した値を求め、単位換算した。

[0059] (9) 融着率

縦200mm、横60mm、厚さ33mmの金型キャビティで成形した発泡粒子成形体から、縦170mm、横30mm、厚さ33mmのサンプルを切り出した。このサンプルの表面の一方に、カッターナイフで該成形体の縦の長さを2等分するように深さ約15mmの切り込みを入れ、切り込み部から成形体を折り曲げて破断した。破断面に存在する材料破壊した発泡粒子の個数mと、破断面に存在する発泡粒子の個数nの比(m/n)の値を算出し、融着率とした。発泡粒子の個数nは、材料破壊した発泡粒子の個数mと、発泡粒子間で剥離した発泡粒子の個数との総和である。

m/nの値が大きいほど、発泡粒子同士の融着が強くなるので、発泡粒子成形体は曲げ強さや引張強さ等の機械的物性に優れる。なお、成形体を折り曲げても破断できない場合は、融着率100%とした。

[0060] (10) 収縮率

長さ200mmの金型寸法と、成形後、40℃で24時間養生したときの、該金型寸法に対応する発泡粒子成形体の長さXから、下記式により、収縮率S(%)を算出した。

$$S (\%) = \{ (200 - X) / 200 \} \times 100$$

[0061] (11) 圧縮応力

発泡粒子成形体の中心部から、縦50mm、横50mm、厚さ25mmの直方体状のサンプルを切り出した。このサンプルを用いて、JIS K 6

767 : 1999に準拠して測定した。オートグラフ AGS-X（株式会社島津製作所製）を用いて、圧縮速度10mm/分で、50%歪時の荷重を測定し、これを試験片の受圧面積で除して、50%歪時の圧縮応力を算出した。

[0062] (12) 圧縮永久歪

発泡粒子成形体の中心部から、縦50mm、横50mm、厚さ25mmのサンプルを切り出した。このサンプルを用いて、JIS K 6767 : 1999に準拠して測定した。サンプルの厚さが25%分圧縮した状態で、23℃で22時間保持した後、圧縮状態から開放し、同温度でさらに24時間放置後のサンプルの厚さを測定した。圧縮後のサンプルの厚さの減少量を、圧縮前の厚さで除して、圧縮永久歪を算出した。

なお、原料樹脂の圧縮永久歪を、70℃で22時間保持した以外は同様の条件で測定したところ、樹脂1, 2の圧縮永久歪は48%、樹脂6, 12の圧縮永久歪は36%、樹脂7の圧縮永久歪は40%、樹脂8の圧縮永久歪は60%、樹脂9の圧縮永久歪は44%であった。

[0063] (13) 反発弾性率

JIS K 6255 : 2013に準拠してショブ式反発弾性試験機RT-90（高分子計器株式会社製）を用い、相対湿度50%、23℃の条件下で測定した。養生後の発泡粒子成形体の中心部から、縦30mm、幅30mm、厚さ12.5mmのサンプル（成形表皮あり）を切り出した。このサンプルの表皮面が振子の先端に接触する面となるように両面テープで固定し、ハンマー直径φ15mm、アーム重さ0.25kgの振子を、持ち上げ角度90±1°の位置から振り下ろした。そして、厚さ方向からサンプルの表皮面に振子を接触させ、振子の跳ね返り高さh（mm）を測定した。跳ね返り高さh（mm）を振子の落下高さH（mm）で除して、反発弾性率を算出した。

[0064] [樹脂粒子の製造]

下記表1に示す市販の各グレードのTPU原料樹脂100質量部に対して

、気泡調整剤タルクを0.10質量部添加し、各グレードのTPU原料樹脂を内径20mmの二軸押出機で熔融混練した。該混練物を押出機先端部に付設された口金の小孔からストランド状に押し出し、冷却後、切断し、約5mgの樹脂粒子を得た。

[0065]

[表1]

表1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
樹脂	Bayer	Bayer	Bayer	Bayer	Bayer	Bayer	Bayer	Bayer	Bayer	BASF	BASF	Bayer	Bayer
メーカー	3690	3690	3685	8785	U85	9386	9392	2786	85786	1180	1198	9386	9385
グレード	AU	AU_TW	AU	A	APU	A	AU	A	A	A	ATR	A_NL	A
タイプ	イステル	イステル	イステル	イステル	イステル	イステル	イステル	イステル	イステル	イステル	イステル	イステル	イステル
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
軟化温度 (A) [°C]	145	156	135	164	162	150	161	110	128	127	175	145	140
MFR [g/10min.] (190°C, 10kgf)	1.8	0.7	5.5	1.2	17	26	19	238	598	43	0.8	30	2.4
ショアA硬度	90	91	87	87	87	87	93	87	88	79	95	88	86

## [0066] [発泡粒子の作製]

(実施例 1～6、比較例 1, 2)

上記で得られた樹脂粒子 1 kg と、分散媒として水 3 リットルとを、攪拌機を備えた 5 リットルの耐圧密閉容器内に仕込むとともに、樹脂粒子 100 質量部に対して、分散剤としてカオリン 0.3 質量部と、界面活性剤としてアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.004 質量部とを添加した。

密閉容器内を攪拌しながら、所定の含浸温度まで密閉容器を昇温し、該密閉容器内に発泡剤として二酸化炭素を所定の圧力となるまで圧入し、所定の発泡温度で 15 分間保持した。その後、窒素にて容器内圧力が一定になるように調整しつつ、分散媒とともに発泡剤を含浸させた発泡性樹脂粒子を密閉容器から大気圧下に放出して、発泡粒子を得た。

なお、実施例 1 で得られた発泡粒子の最大粒子径は 3.5 mm であり、前記最大粒子径と最小粒子径との比は 1.1 であった。

## [0067] (実施例 7～10、比較例 3～5)

分散剤として第三リン酸カルシウム (TCP) 0.2 質量部を添加し、それ以外は実施例 1 と同様にして発泡粒子を作製した。得られた発泡粒子 1 kg を pH 4 以下の硝酸 50 リットルで 10 分間洗浄し、発泡粒子表面の TCP を除去した後、発泡粒子を純水 50 リットルで 10 分間洗浄し、硝酸を除去する処理を行った。

なお、実施例 7 で得られた発泡粒子の最大粒子径は 3.5 mm であり、前記最大粒子径と最小粒子径との比は 1.1 であった。

## [0068] (比較例 6)

発泡剤として二酸化炭素を用いて、含浸発泡法により、発泡粒子を作製した。具体的には、樹脂粒子 1 kg に互着防止剤としてステアリン酸亜鉛 1 g をコーティングした後、樹脂粒子を耐圧容器内に入れ密閉し、二酸化炭素を所定の圧力まで圧入して、23℃で6時間保持した。その後、容器内圧力を除圧して耐圧容器より発泡性樹脂粒子を取り出した。取り出した発泡性樹脂粒子を、すぐに加圧発泡機に投入し、所定の温度まで昇温した後、20秒間

保持し、発泡粒子を得た。

なお、上記の製造方法は、ガス含浸予備発泡法と呼ばれる方法である。一般に、樹脂粒子に、高圧下で、物理発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を作製した後、該発泡性樹脂粒子を水蒸気等により加熱し発泡させて発泡粒子を得る方法である。ガス含浸予備発泡法により製造した発泡粒子は、比較的低温で発泡が行われるため、発泡粒子の気泡が細かくなりやすい。また、ガス含浸予備発泡法では、発泡剤を含浸させる工程と、発泡させる工程とを別に行わなければならない。したがって、樹脂粒子に含浸させた発泡剤が逸散しないうちに発泡させる必要があるため、生産性に優れているとは言い難い。

[0069] (比較例7)

発泡剤としてブタンを用い、それ以外については実施例1と同様にして発泡粒子を作製した。

[0070] 上記実施例及び比較例で得られた各発泡粒子について、上述した方法により、各種物性の評価及び測定を行った。各発泡粒子の物性を表2に示す。

また、上記で作製した発泡粒子のうち、代表として、実施例3、5及び比較例1～3、6、7で作製した発泡粒子の断面の走査電子顕微鏡(SEM)による観察写真を図1～7に示す。

図1～7のSEM写真から分かるように、実施例3、5の発泡粒子(図1, 2)は、比較例6、7(図6, 7)の発泡粒子に比べて気泡径が大きいことが分かる。さらに、独立気泡が全体にわたって形成されている、均質な気泡を有する発泡粒子であることが認められた。

一方、比較例1～3の発泡粒子(図3～5)は、内部に500 $\mu$ m以上の過大気泡が形成され、良好な発泡粒子とは言えない。

また、発泡剤として二酸化炭素を用いたガス含浸予備発泡法により得られた発泡粒子(比較例6)、及び発泡剤としてブタンを用いたダイレクト発泡により得られた発泡粒子(比較例7)は、発泡粒子の平均気泡径が極端に小さかった。

[0071] [発泡粒子成形体の作製]

上記で作製した各発泡粒子を、縦200mm、横600mm、厚さ33mmの金型キャビティに充填し、スチーム加熱により所定の成形圧で型内成形した。そして、常温まで冷却後、成形型から成形体を取り出し、板状の発泡粒子成形体を得た。

得られた各発泡粒子成形体の物性も、表2に併せて示す。

[0072]

[表2]

	実施例										比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	
原料樹脂	1	2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7
含浸温度 [°C]	134	132	135	120	141	135	134	134	149	129	132	99	116	115	161	132	23	130
原料樹脂の軟化温度と含浸温度との差 [°C]	11	24	21	15	23	27	16	12	12	11	8	11	12	12	14	13	133	26
含浸圧力 [MPa(G)]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.5	3.5	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.2
発泡温度 [°C]	134	132	135	120	141	135	134	149	129	132	132	99	116	115	161	132	115	130
見掛け密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.17	0.17	0.13	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	0.18	0.13	0.13	0.37	0.13	0.21	0.14	0.20	0.18	0.15
平均気泡径 [μm]	175	175	165	200	150	74	205	150	110	120	120	150	213	180	110	250	40	8
中心部平均気泡径 [μm]	185	190	180	220	145	100	165	210	120	130	130	350	1400	330	105	250	30	20
表層部平均気泡径 [μm]	170	170	160	190	155	65	140	200	100	105	105	60	90	160	120	250	45	5
平均気泡径比 (中心部/表層部)	1.1	1.1	1.1	1.2	0.9	1.5	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	5.8	15.6	2.1	0.9	1.0	0.7	4.0
MFR (190°C, 10kgf) [g/10min.]	30	17	18	29	18	33	42	39	14	17	17	>600	>600	78	67	84	30	37
軟化温度 [°C]	140	153	153	115	144	137	150	159	140	140	140	102	123	114	165	128	131	133
シエラ硬度	90	91	91	87	87	87	87	93	86	86	86	87	88	79	95	88	91	91
独立気泡率 (C) [%]	80	77	85	77	80	87	85	81	85	85	85	84	75	76	8	55	88	89
独立気泡率 (D) [%]	77	74	82	74	77	84	82	78	80	80	80	58	38	30	7	25	85	86
成形圧 [MPa(G)]	0.28	0.28	0.18	0.10	0.24	0.34	0.08	0.12	0.18	0.15	0.15	0.10	0.10	0.10	0.14	0.14	0.28	0.30
融着率 [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	20	0	0	100	100
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.23	0.21	0.17	0.21	0.23	0.24	0.22	0.20	0.22	0.18	0.18	—	—	0.27	0.23	0.37	0.22	0.22
収縮率 [%]	2.8	2.8	2.5	4.3	4.3	5.8	3.0	2.5	4.0	3.5	3.5	—	—	4.0	10.0	4.8	4.0	6.0
圧縮応力 (50%歪時) [kPa]	280	270	220	250	246	240	250	221	230	210	210	—	—	—	—	—	310	320
圧縮永久歪 (23°C, 22h) [%]	1.5	1.8	1.5	1.8	2.4	1.8	1.8	1.6	1.8	1.8	1.8	—	—	—	—	—	3.2	5.6
反発弾性率 [%]	48	48	50	56	64	68	63	47	63	63	63	—	—	—	—	—	42	40

表2

[0073] 表2に示した評価結果から分かるように、実施例1～10の発泡粒子は、いずれも、平均気泡径が50～300 $\mu$ m、ショアA硬度が85以上であり、過大気泡が存在していない発泡粒子であった。また、これらの発泡粒子を型内成形して得られる発泡粒子成形体の収縮率が低い。したがって発泡粒子は優れた成形性を有していた。さらに、前記発泡粒子成形体は、いずれも、圧縮永久歪、及び反発弾性率等の物性に優れていることが認められた。

また、エーテル系TPU原料樹脂を用いた場合（実施例7～10）は、同程度の軟化温度のエステル系TPU原料樹脂を用いた場合（実施例1～3, 5, 6）よりも、成形時の成形圧を低くすることができると言える。

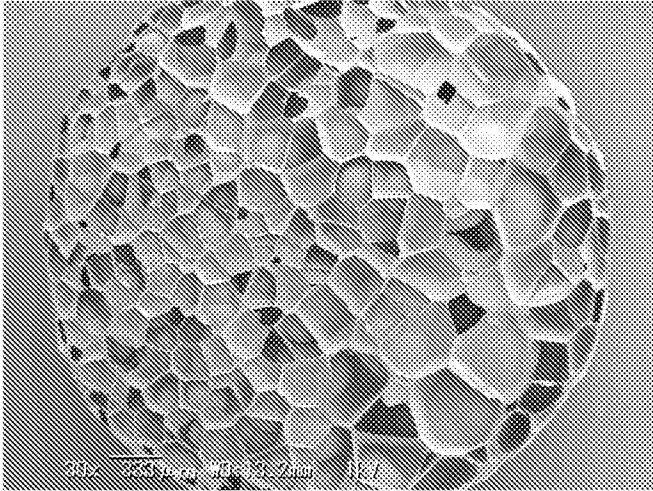
[0074] 一方、比較例1～3の発泡粒子は、内部に空洞部分が形成され、気泡径のばらつきが大きい。また、該発泡粒子を成形すると、発泡粒子が破泡・収縮してしまうため、良好な発泡粒子成形体は得られなかった。比較例4, 5の発泡粒子を成形した際は、成形体としての形は保持されるものの、良好な発泡粒子成形体は得られなかった。

また、比較例6, 7の発泡粒子は、平均気泡径が極端に小さいものであった。また、これらの発泡粒子を型内成形して得られた発泡粒子成形体の圧縮永久歪が高く、また発泡粒子成形体の反発弾性率が低かった。なお、比較例6, 7の発泡粒子は、成形圧を低くして成形すると、得られた発泡粒子成形体の融着率が低下し、良好な発泡粒子成形体を得ることが困難であった。

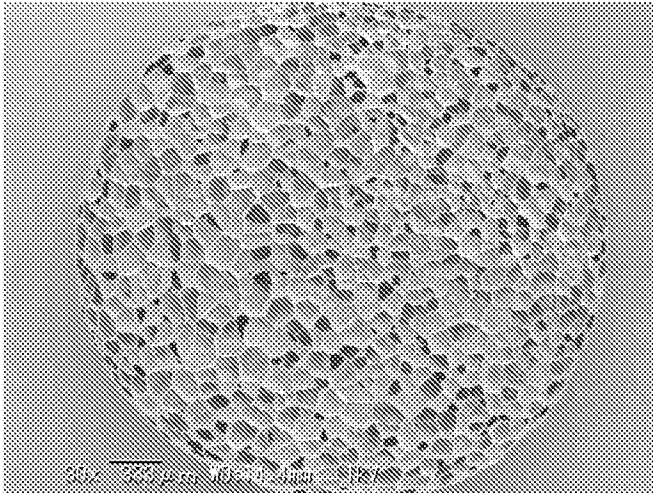
### 請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性ポリウレタン発泡粒子であって、前記熱可塑性ポリウレタンのショアA硬度が85以上であり、前記発泡粒子の平均気泡径が50～300 $\mu\text{m}$ であり、前記発泡粒子を2等分したときの独立気泡率が60%以上である、熱可塑性ポリウレタン発泡粒子。
- [請求項2] 前記熱可塑性ポリウレタンの190℃、荷重10kgにおけるメルトフローレートが60g/10分以下である、請求項1に記載の熱可塑性ポリウレタン発泡粒子。
- [請求項3] 前記熱可塑性ポリウレタンの軟化温度が110～160℃である、請求項1又は2に記載の熱可塑性ポリウレタン発泡粒子。
- [請求項4] 前記発泡粒子の見掛け密度が0.3g/cm<sup>3</sup>以下である、請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性ポリウレタン発泡粒子。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性ポリウレタン発泡粒子を型内成形してなる熱可塑性ポリウレタン発泡粒子成形体。

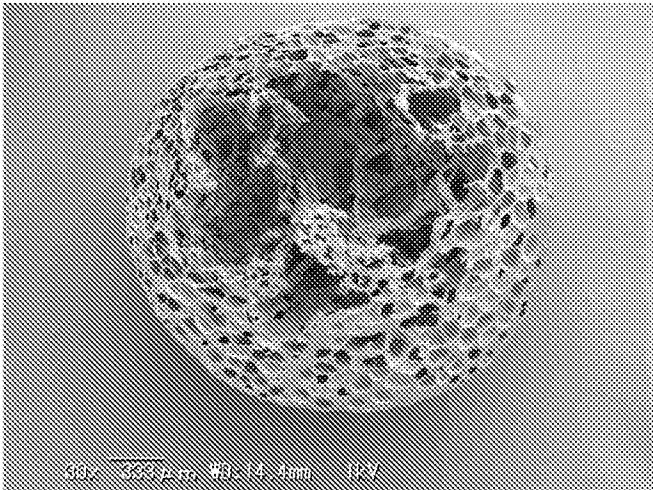
[図1]



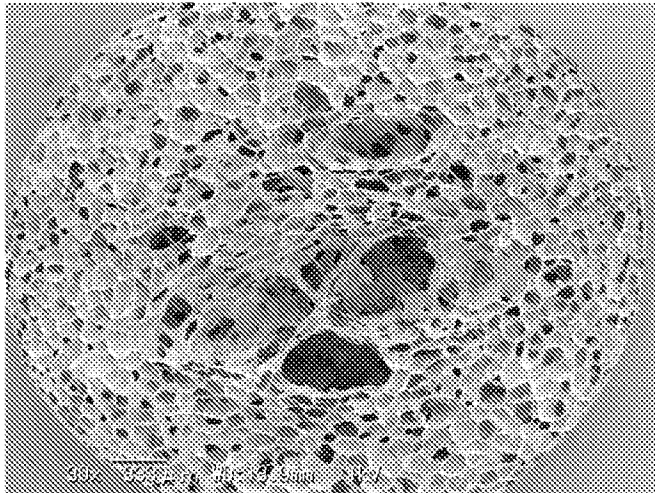
[図2]



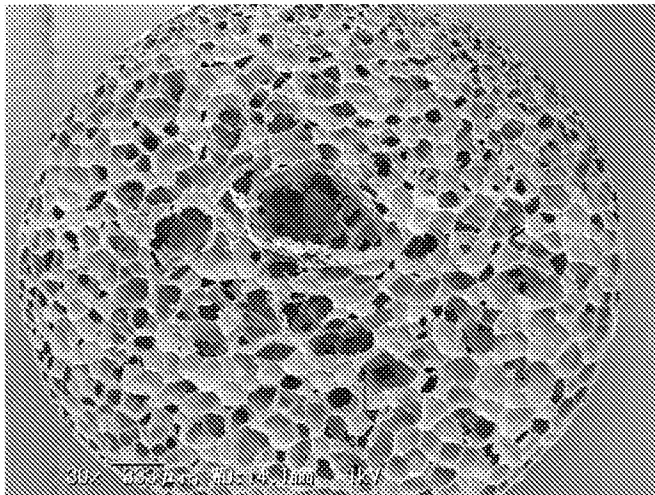
[図3]



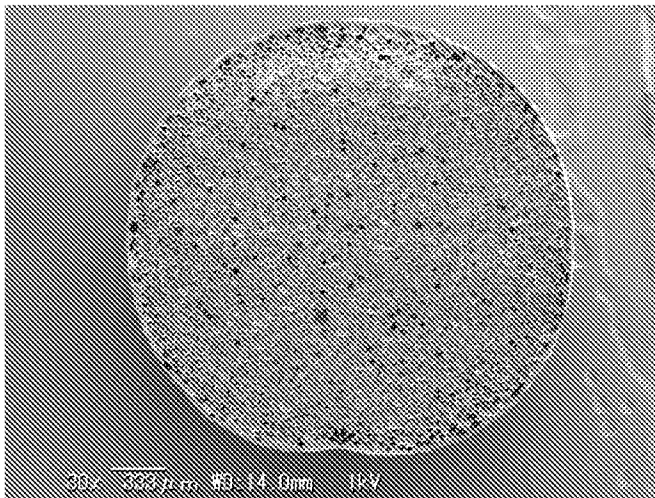
[図4]



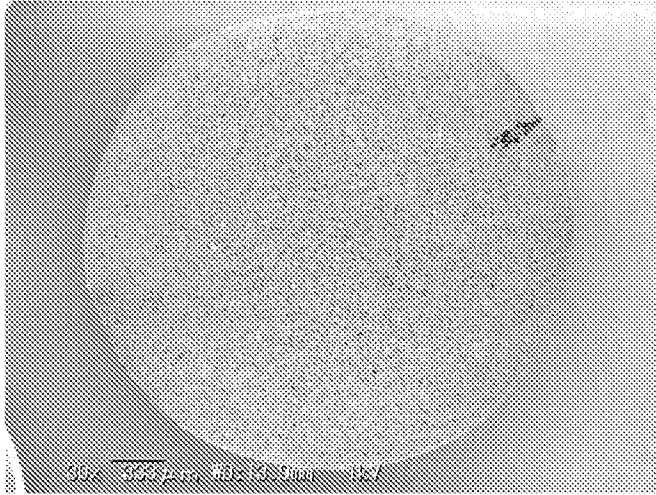
[図5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/065471

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08J9/18(2006.01)i, C08J9/228(2006.01)i

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)  
C08J9/00-42, B29C44/00-60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2014-62213 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 8-113664 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 07 May 1996 (07.05.1996), entire text (Family: none)	1-5
A	US 2010/0222442 A1 (BASF SE), 02 September 2010 (02.09.2010), entire text & US 2012/0329892 A1 & WO 2007/082838 A1 & EP 1979401 A1 & CN 101370861 A & CN 105601980 A	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 August 2016 (08.08.16)	Date of mailing of the international search report 16 August 2016 (16.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/065471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-371154 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), entire text & US 2004/0054023 A1 & WO 2002/046283 A1 & EP 1354913 A1 & CN 1487965 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J9/18(2006.01)i, C08J9/228(2006.01)i

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））

Int.Cl. C08J9/00-42, B29C44/00-60

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2014-62213 A（積水化成品工業株式会社）2014.04.10, 全文 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 8-113664 A（積水化成品工業株式会社）1996.05.07, 全文 （ファミリーなし）	1-5
A	US 2010/0222442 A1（BASF SE）2010.09.02, 全文 & US 2012/0329892 A1 & WO 2007/082838 A1 & EP 1979401 A1 & CN 101370861 A & CN 105601980 A	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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矛盾するものではなく、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

08.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

芦原 ゆりか

4 F

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 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
A	JP 2002-371154 A (株式会社クラレ) 2002.12.26, 全文 & US 2004/0054023 A1 & WO 2002/046283 A1 & EP 1354913 A1 & CN 1487965 A	1-5