

(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2020-2192

(P2020-2192A)

(43) 公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 9/04 (2006.01)	C 0 8 J 9/04 1 0 1	4 F 0 7 4
B 2 9 C 45/00 (2006.01)	C 0 8 J 9/04 C F D	4 F 2 0 6
B 2 9 C 45/70 (2006.01)	B 2 9 C 45/00	4 F 2 1 4
B 2 9 C 44/00 (2006.01)	B 2 9 C 45/70	
B 2 9 C 45/04 (2006.01)	B 2 9 C 44/00 D	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-120278 (P2018-120278)
 (22) 出願日 平成30年6月25日 (2018. 6. 25)

(71) 出願人 000003160
 東洋紡株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8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 中尾 順一
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 株式会社内

最終頁に続く

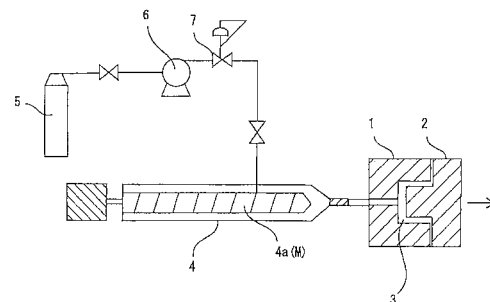
(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性が非常に高く、軽量かつ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の提供。

【解決手段】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、脂肪族ポリカーボネートにより形成された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を含む熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物から得られる発泡成形体であって、前記熱可塑性ポリエステルエラストマーは、還元粘度が1.4以上、かつソフトセグメントの含有量が25～60質量%であり、前記発泡成形体は、平均セル径が10～400μm、かつ最大セル径が10～500μmである独立発泡セルを有し、密度が0.05～0.35g/cm³であり、150℃で3000時間熱処理した後の還元粘度が、熱処理する前の還元粘度の80%以上の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体。

【選択図】 図1



【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、脂肪族ポリカーボネートにより形成された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を含む熱可塑性ポリエステルエラストマー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であって、

前記熱可塑性ポリエステルエラストマーは、還元粘度が 1.4 以上、かつソフトセグメントの含有量が 25～60 質量％であり、

前記発泡成形体は、平均セル径が 10～400 μm 、かつ最大セル径が 10～500 μm である独立発泡セルを有し、密度が 0.05～0.35 g/cm^3 であり、150～3000 時間熱処理した後の還元粘度が、熱処理する前の還元粘度の 80％以上であることを特徴とす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 2】

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の含有量が 40～55 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発泡成形体。

【請求項 3】

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つ請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体。

【請求項 4】

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 100～800 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 3 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。

【請求項 5】

前記不活性ガスが、窒素である請求項 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、機械的特性および耐熱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。

【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て発泡成形品の適用を挙げることができる。

【0004】

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

10

20

30

40

50

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。そのため溶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溶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）。

【０００５】

上記方法によれば、溶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溶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、十分な溶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

10

【０００６】

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溶融張力を制御し、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。

【０００７】

ところで、自動車部品に好適に使用される発泡成形品としては、クッション性のために硬度が低く、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、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。

20

【０００８】

さらに、自動車部品に使用される発泡成形品としては、反発弾性率に加え、１５０ 環境下での耐熱性と、高発泡構造から期待できる特性である制振性、吸音性、断熱、及び軽量などの特性も要求される場合がある。特許文献５のウレタンフォームでは、低密度発泡体は期待できるが化学構造上、耐熱性が不十分である。特許文献４のポリエステルエラストマー発泡体は、ウレタンフォームに比べて耐熱性の向上は期待できるが、高密度発泡体

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特開平１１－３２３１１０号公報

【特許文献２】特開平５－３０２０２２号公報

【特許文献３】特開２００９－２９８９５号公報

【特許文献４】特開２０１２－１４０５３２号公報

【特許文献５】特開２００６－００８７７４号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

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、耐熱性が非常に高く、軽量かつ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を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

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の組成と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の還元粘度

50

と特定のソフトセグメント及び所定のソフトセグメント含有量を調整し、独立発泡セルを特定のセル径に制御し、密度を特定の範囲に制御することにより、軽量で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を得られた。さらに、加熱処理後の発泡成形体の還元粘度を特定値以上に保持することにより、高温での長期使用可能な熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体を得ら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ビ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。

【0012】

すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

10

(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、脂肪族ポリカーボネートにより形成された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を含む熱可塑性ポリエステルエラストマー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であって、

前記熱可塑性ポリエステルエラストマーは、還元粘度が1.4以上、かつソフトセグメントの含有量が25～60質量%であり、

前記発泡成形体は、平均セル径が10～400 μm 、かつ最大セル径が10～500 μm である独立発泡セルを有し、密度が0.05～0.35 g/cm^3 であり、150～3000時間熱処理した後の還元粘度が、熱処理する前の還元粘度の80%以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステルエラストマー発泡成形体。

20

(2)

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の含有量が40～55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発泡成形体。

(3)

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つ(1)又は(2)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。

(4)

30

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100～800 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(3)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。

(5)

前記不活性ガスが、窒素である(4)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】

【0013】

40

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、耐熱性が非常に高く、軽量性に優れるのみならず、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】

【0014】

【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。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、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について詳述する。

50

【 0 0 1 6 】

[熱可塑性ポリエステルエラストマー]

本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマーは、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の構成する芳香族ジカルボン酸としては、通常の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の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。

10

【 0 0 1 7 】

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において、ハードセグメントのポリエステルの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しい。

20

【 0 0 1 8 】

ハードセグメントのポリエステルの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。

30

【 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の事前に製造し、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。

【 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のソフトセグメントは、脂肪族ポリカーボネートにより形成される。

【 0 0 2 1 】

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。

40

【 0 0 2 2 】

50

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、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が若干高くなるものの、融点が低下もしくは非晶性となるため、低温特性が良好な脂肪族ポリカーボネートジオールに相当する。また、例えば、1, 9 - ノナンジオールと 2 - メチル - 1, 8 - オクタ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。

10

20

30

40

50

【0023】

本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマーは、テレフタル酸、1, 4 - ブタンジオール、及び脂肪族ポリカーボネート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を構成するグリコール成分中、1, 4 - ブタンジオールと脂肪族ポリカーボネートの合計が 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。

【0024】

本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマーは、特許第 4244067 号に記載の方法で製造することが好ましい。特許第 4244067 号に記載されているように、ハードセグメントを構成するポリエステルと分子量 5000 ~ 80000 の脂肪族ポリカーボネートジオールとを溶融状態で反応させて製造してなることが好ましい。脂肪族ポリカーボネートジオールの分子量は、数平均分子量で 5000 以上が好ましく、7000 以上がより好ましく、10000 以上がさらに好ましい。脂肪族ポリカーボネートジオールの分子量は、ハードセグメントとソフトセグメントの相溶性の観点から、80000 以下が好ましく、70000 以下がより好ましく、60000 以下がさらに好ましい。

【0025】

ハードセグメントを構成するポリエステルと前記脂肪族ポリカーボネートジオールとを溶融状態で反応させると、エステル交換が進行するので、熱可塑性ポリエステルエラストマー中の脂肪族ポリカーボネートジオールの数平均分子量は小さくなる。熱可塑性ポリエステルエラストマー中の脂肪族ポリカーボネートの数平均分子量は、500 ~ 5000 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しにくい場合がある。一方、数平均分子量が 5000 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。脂肪族ポリカーボネートの数平均分子量は、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。熱可塑性ポリエステルエラストマー中の前記脂肪族ポリカーボネートの数平均分子量は、重合条件（温度、時間等）により調整することができる。

【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において、ソフトセグメントの含有量は、25 ~ 60 質量 % であり、好ましくは 30 ~ 55 質量 %、より好ましくは 35 ~ 55 質量 %、さらに好ましくは 40 ~ 55 質量 % である。ソフトセグメントの含有量が 25 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、60 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。

【0027】

本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマーは、発泡成形性を向上させる観点から、還元粘度が1.4以上であり、好ましくは1.7以上であり、より好ましくは2.0以上である。還元粘度が1.4未満の場合には、発泡成形時における溶融張力が不十分になり、発泡セルの粗大化や発泡セルのクラックが発生する恐れがある。なお、本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物が後記する増粘剤を含有する場合、本発明における熱可塑性ポリエステルエラストマーの還元粘度とは、増粘剤によって増粘した後の熱可塑性ポリエステルエラストマー（組成物）の還元粘度を指す。

【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は、その他、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、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などが挙げられる。

10

【0029】

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、必要に応じて増粘剤を含有してもよい。増粘剤は、熱可塑性ポリエステルエラストマーの持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応し得る官能基を有する反応性化合物（以下、単に反応性化合物と称することがある）である。前記官能基は、エポキシ基（グリシジル基）、酸無水物基、カルボジイミド基、及びイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、より好ましくはエポキシ基（グリシジル基）である。前記反応性化合物は、前記官能基を1分子あたり2つ以上有することが好ましい。

20

【0030】

増粘剤としては、例えば、2つ以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物が挙げられる。前記多官能エポキシ化合物としては、例えば、1,6-ジハイドロキシナフタレンジグリシジリエーテル、及び1,3-ビス（オキシラニルメトキシ）ベンゼンなどの2つのエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物；1,3,5-トリス（2,3-エポキシプロピル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン、及びジグリセロールトリグリシジリエーテルなどの3つのエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物；1-クロロ-2,3-エポキシプロパン・ホルムアルデヒド-2,7-ナフタレンジオール重縮合物、及びペンタエリスリトールポリグリシジリエーテルなどの4つのエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物などが挙げられる。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、耐熱性を保有する骨格を有する多官能エポキシ化合物であることが好ましい。特に、ナフタレン構造を骨格にもつ2官能又は4官能の多官能エポキシ化合物、及びトリアジン構造を骨格にもつ3官能の多官能エポキシ化合物が好ましい。また、熱可塑性ポリエステルエラストマーの溶液粘度上昇の程度、熱可塑性ポリエステルエラストマーの酸価を効率良く低下させることができる効果、及びエポキシ自身の凝集・固化によるゲル化の発生程度を考慮すると、2官能又は3官能の多官能エポキシ化合物が好ましい。

30

40

【0031】

また、増粘剤は、熱可塑性ポリエステルエラストマーとの相溶性が良く、分子量分布がより広くなる観点から、ビニル芳香族モノマー（X）20～99質量%、及びグリシジル（メタ）アクリレート（Y）1～80質量%を含むモノマー組成物から得られる、グリシジル基を1分子あたり2つ以上有する重量平均分子量4000～25000の共重合体であることが好ましい。ビニル芳香族モノマー（X）の含有量は、25～90質量%であることが好ましく、より好ましくは50～90質量%である。グリシジル（メタ）アクリレート（Y）の含有量は、10～75質量%であることが好ましく、より好ましくは10～50質量%である。また、前記モノマー組成物は、エポキシ基を有さないビニル基含有モノマー（Z）を79質量%以下で含有してもよく、好ましくは40質量%以下であり、さ

50

らに好ましくは35質量%以下である。モノマーの組成比は、熱可塑性ポリエステルエラストマーとの反応に寄与する官能基濃度に影響するため、前記範囲に適切に制御することが好ましい。

【0032】

ビニル芳香族モノマー(X)としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。これらは1種用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】

グリシジル(メタ)アクリレート(Y)としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、シクロヘキセンオキシド構造を有する(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルグリシジリエーテル等が挙げられる。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、反応性が高い観点から、(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましい。

10

【0034】

エポキシ基を有さないビニル基含有モノマー(Z)としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル等の炭素数が1~22のアルキル基(アルキル基は直鎖、分岐鎖でもよい)を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジルエステル、(メタ)アクリル酸フェノキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸イソボルニルエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシシリルアルキルエステル等が挙げられる。また、前記モノマー(Z)としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルジアルキルアミド、酢酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アリルエーテル類等の芳香族系ビニル系単量体、エチレン、プロピレン等の α -オレフィンモノマーなどが挙げられる。これらは1種用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0035】

前記共重合体の重量平均分子量は、4000~25000であることが好ましく、より好ましくは5000~15000であり、さらに好ましくは8000~10000である。重量平均分子量が4000未満であると、未反応の共重合体が成形工程で揮発したり、発泡成形体表面にブリードアウトして、発泡成形体表面の汚染を引き起こすおそれがある。一方、重量平均分子量が25000を超えると、熱可塑性ポリエステルエラストマーとの反応が遅くなって分子量増大効果が不十分になるだけでなく、共重合体と熱可塑性ポリエステルエラストマーとの相溶性が悪くなるため、熱可塑性ポリエステルエラストマーが本来持つ耐熱性などの特性が低下する可能性が大きくなる。

30

【0036】

前記共重合体のエポキシ価は、400~2500当量/ 1×10^6 gであることが好ましく、より好ましくは500~1500当量/ 1×10^6 gであり、さらに好ましくは600~1000当量/ 1×10^6 gである。エポキシ価が400当量/ 1×10^6 g未満であると、増粘の効果が十分に発現しないことがあり、一方、2500当量/ 1×10^6 gを超えると、増粘効果が過剰となり成形性に悪影響を与えることがある。

40

【0037】

増粘剤が、カルボジイミド基を有する反応性化合物である場合、前記反応性化合物としては、例えば、ポリカルボジイミド化合物が挙げられる。ポリカルボジイミド化合物は、効率良く酸価を低減させる点で有利である。

【0038】

ポリカルボジイミド化合物は、1分子内にカルボジイミド基(-N=C=N-の構造)を2つ以上有するポリカルボジイミドであればよく、例えば、脂肪族ポリカルボジイミド、脂環族ポリカルボジイミド、芳香族ポリカルボジイミド、これらの共重合体などが挙げ

50

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、脂肪族ポリカルボジイミド及び/又は脂環族ポリカルボジイミドが好ましい。

【0039】

ポリカルボジイミド化合物は、例えば、ジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素反応により得ることができる。前記ジイソシアネート化合物としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3,5-トリイソプロピルフェニレン-2,4-ジイソシアネ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。また、分岐構造を導入したり、カルボジイミド基やイソシアネート基以外の官能基を重合により導入してもよい。さらに、末端イソシアネートはそのままでもよいが、末端イソシアネートを反応させることにより重合度を制御してもよいし、末端イソシアネートの一部を封鎖してもよい。

10

【0040】

ポリカルボジイミド化合物としては、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどに由来する脂環族ポリカルボジイミドが好ましく、より好ましくはジシクロヘキシルメタンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートに由来する脂環族ポリカルボジイミドである。

20

【0041】

ポリカルボジイミド化合物は、安定性と取り扱い性の観点から、1分子あたり2~50個のカルボジイミド基を有することが好ましく、より好ましくは5~30個である。ポリカルボジイミド分子中のカルボジイミドの個数(すなわち、カルボジイミド基数)は、ジイソシアネート化合物から得られたポリカルボジイミドであれば、重合度に相当する。例えば、21個のジイソシアネート化合物が鎖状につながって得られたポリカルボジイミドの重合度は20であり、分子鎖中のカルボジイミド基数は20である。通常、ポリカルボジイミド化合物は、種々の長さの分子の混合物であり、カルボジイミド基数は、平均値で表される。前記範囲のカルボジイミド基数を有し、室温付近で固形であるポリカルボジイミド化合物は、粉末化できるので、熱可塑性ポリエステルエラストマーとの混合時の作業性や相溶性に優れており、均一反応性、耐ブリードアウト性の点でも好ましい。なお、カルボジイミド基数は、例えば、常法(アミンで溶解して塩酸で逆滴定を行う方法)にて測定できる。

30

【0042】

ポリカルボジイミド化合物は、安定性と取り扱い性の観点から、末端にイソシアネート基を有しており、イソシアネート基含有率が0.5~4質量%であることが好ましく、より好ましくは1~3質量%である。特に、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートに由来するポリカルボジイミドであって、前記範囲のイソシアネート基含有率を有するものが好ましい。なお、イソシアネート基含有率は、例えば、常法(アミンで溶解して塩酸で逆滴定を行う方法)にて測定できる。

40

【0043】

増粘剤が、イソシアネート基を有する反応性化合物である場合、前記反応性化合物としては、例えば、上記したイソシアネート基を有するポリカルボジイミド化合物や、上記したポリカルボジイミド化合物の原料となるイソシアネート化合物などが挙げられる。

【0044】

増粘剤が、酸無水物基を有する反応性化合物である場合、安定性と取り扱い性の観点から、1分子あたり2~4個の無水物基を有する化合物であることが好ましい。このような化合物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水

50

物などが挙げられる。

【0045】

増粘剤の含有量は、熱可塑性ポリエステルエラストマー100質量部に対して0.05～4.5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～4質量部であり、さらに好ましくは0.1～3質量部であり、特に好ましくは0.1～2質量部である。増粘剤の含有量が0.05質量部未満である場合には、分子鎖延長効果が不十分になる傾向があり、4.5質量部を超えると、増粘効果が過剰となって成形性に悪影響を与えたり、発泡成形体の機械的特性に影響を与える傾向がある。また、増粘剤がエポキシ化合物である場合には、増粘剤の含有量が4.5質量部を超えると、エポキシ化合物の凝集硬化によって発泡成形体表面に凸凹が生じることがある。増粘剤がカルボジイミド化合物である場合、増粘剤の含有量が4.5質量部を超えると、ポリカルボジイミド化合物の塩基性によって熱可塑性ポリエステルエラストマーの加水分解が生じ機械的特性に影響を与えることがある。

10

【0046】

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、必要に応じて可塑剤を含有してもよい。可塑剤は、熱可塑性ポリエステルエラストマー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、ジブチ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。

20

30

40

【0047】

熱可塑性ポリエステルエラストマーと増粘剤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、発泡成形性に適した溶融張力に調整されているため、流動性が劣ったり、射出圧が高くなりすぎて発泡核が消失したりして、発泡成形性が劣る場合がある。前記組成物に可塑剤を配合することにより、熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物の従来からの課題である流動性を向上できることに加えて、発泡成形性を向上させることができる。さらに、クッションとして適した硬度とヒステリシスロスの調整によって底付き感が発生し得るところ、可塑剤の配合によって柔軟性と高反発弾性率を両立した発泡成形体を得ることができる。

【0048】

50

可塑剤の含有量は、熱可塑性ポリエステルエラストマー 100 質量部に対して 0.1 ~ 30 質量部であることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 25 質量部であり、さらに好ましくは 5 ~ 20 質量部であり、特に好ましくは 5 ~ 15 質量部である。可塑剤の含有量が 0.1 質量部未満の場合、流動性や柔軟化の効果が得られ難い傾向にあり、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。

【0049】

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用いることができる。

【0050】

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、増粘剤、可塑剤、及び架橋剤以外にも、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、離型剤、帯電防止剤、過酸化物などの分子調整剤、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。

【0051】

[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、均一で微細な独立発泡セルを有する構造体である。

【0052】

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 ~ 30 mm 程度である。

【0053】

発泡層は、エラストマー連続相と独立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。独立発泡セルは、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、セル径は小さい方が有利である。本発明においては、前記観点から、独立発泡セルの平均セル径は 10 ~ 400 μm である。平均セル径が 10 μm 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。一方、平均セル径が 400 μm を超える場合、耐荷重性が低く、反発弾性率が低くなる。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 0.05 ~ 0.35 g/cm^3 である発泡成形体で高反発弾性を発現しようとする、平均セル径は好ましくは 100 ~ 300 μm であり、より好ましくは 150 ~ 250 μm である。また、本発明においては、発泡成形体の反発弾性率の観点から、独立発泡セルの最大セル径は 10 ~ 500 μm であり、好ましくは 100 ~ 400 μm であり、より好ましくは 200 ~ 400 μm であり、さらに好ましくは 250 ~ 350

0 μm である。最大セル径が10 μm 未満である場合、発泡成形体の内圧が低く非発泡スキン層形成時の圧力が不足し、ヒケ等の外観が悪くなる傾向にある。一方、最大セル径が500 μm 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。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、平均セル径及び最大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。

【0054】

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0.05 ~ 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。

【0055】

本発明の発泡成形体の密度は、0.05 ~ 0.35 g/cm^3 である。一般的なポリエステルエラストマーの密度は1.0 ~ 1.4 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0.05 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。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、好ましくは0.1 ~ 0.3 g/cm^3 であり、より好ましくは0.15 ~ 0.25 g/cm^3 であり、さらに好ましくは0.2 ~ 0.25 g/cm^3 である。

【0056】

また、本発明の発泡成形体は、高温環境下での機械物性の維持の観点から、150 ~ 300時間熱処理した後の還元粘度が、熱処理する前の還元粘度の80%以上であり（つまり、還元粘度保持率が80%以上）、好ましくは90%以上であり、より好ましくは95%以上である。還元粘度保持率が80%未満である場合には、熱処理によりポリエステルエラストマーの機械特性が低下するため発泡成形体の強度が低下するだけでなく、独立気泡セルにクラックが発生しやすくなり、反発弾性率の低下を引き起こす。

【0057】

本発明の発泡成形体のJIS K 6400に基づく反発弾性率は、35 ~ 70%であることが好ましい。反発弾性率が35%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40 ~ 68%であり、さらに好ましくは45 ~ 65%である。

【0058】

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圧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溶融混合して射出成形する際に、キャビ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で形成されるキャビティ3内に、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 ~ 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2を型開き方向へ移動してキャビティ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ビティ3内に充填後、所定の温度で冷却することにより、キャビティ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 ~ 800 μm ）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 4 a 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、セル径、及び密度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傾向にある。

10

【 0 0 5 9 】

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（A D C A）、2, 2 - アゾイソブチロニトリル、アゾ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、A D C 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ラミン（D N P T）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。

20

【 0 0 6 0 】

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（P S）、ポリエチレン（P E）、ポリプロピレン（P P）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 1 0 0 質量部に対して化学発泡剤が 1 0 ~ 1 0 0 質量部であるのが好ましい。化学発泡剤が 1 0 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 1 0 0 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。

30

【 0 0 6 1 】

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 1 0 0 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、目的のセル径、及び密度を有し、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。

40

【 0 0 6 2 】

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使
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、窒素はより微細な独立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。

50

【 0 0 6 3 】

本発明で使用する発泡剤としては、均一で目的のセル径を有する独立発泡セル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。

【 0 0 6 4 】

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 4 a 内で熔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、ガスポンプ 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、熔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。

10

【 0 0 6 5 】

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、物質中をきわめて拡散しやすいという特性を有する。

20

【 実施例 】

【 0 0 6 6 】

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 7 】

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]

(熱可塑性ポリエステルエラストマー 1 ~ 6)

特許第 4 2 4 4 0 6 7 号に記載の方法に準じて、ポリブチレンテレフタレートおよび数平均分子量 1 0 0 0 0 の脂肪族ポリカーボネートジオール (1 , 6 - ヘキサンジオール残基を含む数平均分子量 2 0 0 0 の脂肪族ポリカーボネートジオールとジフェニルカーボネートから合成) を原料として、原料比率、重合条件 (温度、時間) を調整し、還元粘度およびソフトセグメント量の異なる熱可塑性ポリエステルエラストマー 1 ~ 6 を合成した。

30

(熱可塑性ポリエステルエラストマー 7)

特開平 9 - 5 9 4 9 1 号公報に記載の方法に準じて、テレフタル酸、1、4 - ブタンジオール、分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールを原料として、ソフトセグメント含有量が 5 0 質量 % の熱可塑性ポリエステルエラストマー 7 を合成した。

【 0 0 6 8 】

[還元粘度]

作製した熱可塑性ポリエステルエラストマー 1 ~ 7 の還元粘度 (d L / g) は、各サンプル (熱可塑性ポリエステルエラストマー) 0 . 0 2 g を 1 0 m L の混合溶媒 (フェノール / テトラクロロエタン = 6 0 / 4 0 (質量比)) に溶解させ、ウベローゼ粘度計を用いて 3 0 で測定した。ただし、増粘剤が用いられる場合には、増粘剤によって増粘した後の熱可塑性ポリエステルエラストマー (組成物) の還元粘度を測定した。

40

【 0 0 6 9 】

[増粘剤]

脂環式ポリカルボジイミド : カルボジライト L A - 1 (日清紡社製)

[添加剤]

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)

硫黄系酸化防止剤 : ラスミット L G (第一工業製薬製)

【 0 0 7 0 】

50

[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 240 、滞留時間 90 秒にて溶融混練した後、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 ~ 8 を得た。

【 0071 】

[実施例 1 ~ 4、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 ~ 8 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 100 mm、長さ 100 mm、厚み 2 mm 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 2 mm + 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 1800 kN、スクリー径 40 mm、スクリーストローク 180 mm 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注入し、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 ~ 800 μ m 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、表 2 に記載のコアバック量 (mm) だけ移動させて、キャビティの容積を拡大させて、発泡成形体を作製した。

10

【 0072 】

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。

20

【 0073 】

[密度 (見かけ密度)]

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 / cm³) = 試験片の質量 / 試験片の体積

【 0074 】

[独立発泡セルの平均セル径及び最大セル径]

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 SU1510 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、100 個の独立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独立発泡セルの平均セル径とした。また、300 個の独立発泡セルの中から、最大セル径を測定した。

30

【 0075 】

[還元粘度保持率]

作製した発泡成形体をカットして得たサンプル 0.02 g を 10 mL の混合溶媒 (フェノール / テトラクロロエタン = 60 / 40 (質量比)) に溶解させ、ウペローゼ粘度計を用いて 30 で、発泡成形体の初期の還元粘度 X (dL / g) を測定した。

また、作製した発泡成形体を 150 で 3000 時間熱処理した。熱処理した発泡成形体をカットして得たサンプル 0.02 g を 10 mL の混合溶媒 (フェノール / テトラクロロエタン = 60 / 40 (質量比)) に溶解させ、ウペローゼ粘度計を用いて 30 で、発泡成形体の熱処理後の還元粘度 Y (dL / g) を測定した。

40

得られた初期の還元粘度 X と熱処理後の還元粘度 Y とを下記式に代入して、還元粘度保持率 (%) を算出した。

還元粘度保持率 (%) = (熱処理後の還元粘度 Y / 初期の還元粘度 X) × 100

【 0076 】

[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。また、前記熱処理後の試験片についても同様に測定を実施した。

50

【 0 0 7 7 】

[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 7 8 】

【表 1】

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	1	2	3	4	5	6	7	比較例4	
	100			100					
		100							
			100						
					100				
						100			
							100		
増粘剤	ソフトセグメント含有量		ソフトセグメント:ポリエステル		質量%		dl/g		
	還元粘度								
増粘剤	カルボジライトLA-1 (脂環式ポリカルボジイミド)		質量部		質量部		質量部		
	Irganox1010 (ヒンダードフェノール系酸化防止剤)		質量部		質量部		質量部		
添加剤	ラスミットLG(硫黄系酸化防止剤)		質量部		質量部		質量部		
	発泡剤(N ₂)量		質量部		質量部		質量部		
成形条件	初期厚み		mm		mm		mm		
	コアバック量		mm		mm		mm		
発泡成形体の特性	発泡成形体の厚み		mm		mm		mm		
	非発泡スキン層の厚み		μm		μm		μm		
	平均セル径		μm		μm		μm		
	最大セル径		μm		μm		μm		
	密度(見かけ密度)		g/cm ³		g/cm ³		g/cm ³		
	初期の還元粘度X		dl/g		dl/g		dl/g		
	熱処理後の還元粘度Y		dl/g		dl/g		dl/g		
	還元粘度保持率		%		%		%		
成形体の特性	反発弾性率		%		%		%		
	熱処理後の反発弾性率		%		%		%		
備考									
連続発泡セル及びクラックが発生したセル数が全体セル数の5%以上あり									
連続発泡セル及びクラックが発生したセル数が全体セル数の5%以上あり									

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 ~ 4 はいずれも、高い反発弾性率と還元粘度保持率を有し、熱処理後も高い反発弾性率の保持を示した。ソフトセグメントの含有量が多いエラストマーを用いた比較例 1 は、熱処理後の還元粘度保持率が低く、機械特性の低下により発泡形態を維持できず、反発弾性率が大幅に低下した。ソフトセグメントの含有量が少ないエラストマーを用いた比較例 2 は、コアバック量に対して厚みが追従しておらず、発泡成形体に連続気泡セルや発泡不良に由来するクラックが多く発生した。還元粘度が小さいエラストマーを用いた比較例 3 は、コアバック量に対して厚みが追従しておらず、セル径が大きく、発泡成形体に連続気泡セルや発泡不良に由来するクラックが多く発生した。ソフトセグメントがポリエーテルであるエラストマーを用いた比較例 4 は、熱処理後の還元粘度保持率が非常に低く、機械特性の低下により発泡形態を維持できず、反発弾性率が大幅に低下した。

10

【産業上の利用可能性】

【0080】

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。

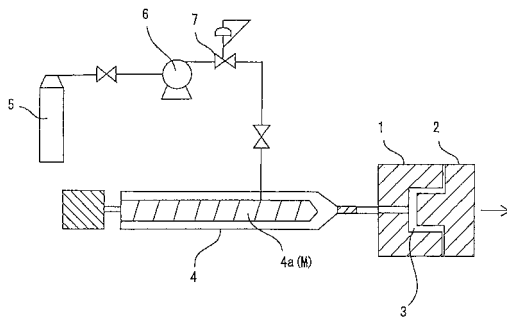
【符号の説明】

【0081】

20

- 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 ガスボンベ
- 6 昇圧ポンプ
- 7 圧力制御バルブ

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 2 9 C 45/04

F ターム(参考) 4F074 AA67C AB05 BA33 CA26 CC22X CC62Y DA02 DA03 DA08 DA12
DA17 DA19 DA23 DA35 DA36 DA47
4F206 AA24 AA45 AB02 AR12 AR15 JA04 JB30 JL02 JN27 JN33
4F214 AA24 AA28 AA45 AB02 AR12 AR15 UA08 UA37 UB01 UB30
UC03 UC30 UL27 UL33 UL35