(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
2006 年8 月31 日 (31.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/090687 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/303028

(22) 国際出願日: 2006 年2 月21 日 (21.02.2006)

(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2005-048833 2005 年2 月24 日 (24.02.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目３６番１１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 知野 圭介 (CHINO, Keisuke) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 酒井 智行 (SAKAI, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE, Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目１２番５号 早川トナカイビル３階 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR FOAM AND FOAM

(54) 発明の名称: 発泡体用組成物および発泡体

(57) Abstract: A foam which can be reduced in hardness and density and has excellent resistance to compression set; and a composition for use in producing the foam therefrom. The composition for foam production comprises: a thermoplastic elastomer having a side chain comprising an imino group and/or nitrogenous heterocycle and a carbonyl-containing group; and a blowing agent.

(57) 要約: 本発明の目的は、硬度および密度が低下でき、耐圧縮永久歪に優れる発泡体およびその発泡体を作製する発泡体用組成物の提供することである。下記に記載の発泡体用組成物により上記目的が達成される。本発明の発泡体用組成物は、イミノ基および／または含窒素複素環とカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマーと、発泡剤とを含有する発泡体用組成物である。

WO 2006/090687 A1

明 細 書

発泡体用組成物および発泡体

技術分野

[0001] 本発明は、発泡体用組成物および発泡体に関し、詳しくは、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる特性(以下、「リサイクル性」という場合がある。)を有する熱可塑性エラストマーを含有する発泡体用組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境保護や省資源等の立場から、使用済み材料の再利用が望まれている。架橋ゴム(加硫ゴム)は、高分子物質と架橋剤(加硫剤)とが共有結合した安定な三次元網目構造を有し、非常に高い強度を示すが、強い共有結合による架橋のため再成形が難しい。一方、熱可塑性エラストマーは、物理的架橋を利用するものであり、予備成形等を含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせずに、加熱溶融により容易に成形加工することができる。

このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶の樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分(ソフトセグメント)の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化または融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいるためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに熱可塑性が付与できる材料が求められている。

[0003] かかる課題に対し、本発明者は先に、カルボニル含有基と複素環アミン含有基とを側鎖に有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーが、水素結合を利用して温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返すことができること見出し、側鎖に、(i) カルボニル含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーを提案し、該熱可塑性エラストマーの製造方法として、環状酸無水物基を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物

基と化学的結合しうる温度下に反応させて、熱可塑性エラストマーを得る熱可塑性エラストマーの製造方法を提案している(例えば、特許文献1参照)。

[0004] このような特性を有する熱可塑性エラストマーは、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値は高く、更に高い架橋強度が得られるとともに、架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた材料として期待されている。

[0005] 特許文献1:特開2000－169527号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1に記載する熱可塑性エラストマーであっても、充填剤等を配合して組成物として用いた場合に、硬度や密度が高くなり過ぎ、それに伴い質量、比重も増大し、また所定時間圧縮した後に開放した際の耐圧縮永久歪が十分でない場合があるため、キャップ材、パッキン材等の発泡体用途には用いるのは難しかった。

[0007] したがって、本発明は、硬度および密度が低下でき、耐圧縮永久歪に優れる発泡体およびその発泡体を作製する発泡体用組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] そこで、本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、所定の構造を含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマーと、発泡剤とを含有する発泡体用組成物の発泡体が、硬度および密度が低下でき、耐圧縮永久歪に優れることを見出し、本発明を達成するに至った。すなわち、本発明は、下記(I)～(XXX)に記載の発泡体用組成物および発泡体を提供する。

[0009] (I)イミノ基、含窒素複素環および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つとカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー(A)と、発泡剤(D)とを含有する発泡体用組成物。

[0010] (II)イミノ基、含窒素複素環および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つとカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー(A)ならびに熱可塑性ポリマー(B)および内部離形剤(C)を含有する熱可塑性エラス

トマー組成物と、発泡剤(D)とを含有する発泡体用組成物。

[0011] (III)上記熱可塑性ポリマー(B)が、230℃下、2．16kgの荷重で測定したMFR(メルトマスフローレイト)が0．01g／10min以上である上記(II)に記載の発泡体用組成物。

[0012] (IV)上記熱可塑性ポリマー(B)の含有量が、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して1～300質量部である上記(II)または(III)に記載の発泡体用組成物。

[0013] (V)上記熱可塑性エラストマー(A)および上記熱可塑性ポリマー(B)の溶解パラメータ(Sp値)が下記関係式を満たす上記(II)～(IV)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0014] [数1]

$$0．9 < \frac{Sp\ (A)}{Sp\ (B)} < 1．1$$

[0015] 式中、Sp(A)は熱可塑性エラストマー(A)の溶解パラメータを表し、Sp(B)は熱可塑性ポリマー(B)の溶解パラメータを表す。

[0016] (VI)上記内部離形剤(C)が、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、脂肪酸金属塩および金属化合物からなる群から選択される少なくとも1種である上記(II)～(V)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0017] (VII)上記内部離形剤(C)の含有量が、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して0．1～50質量部である上記(II)～(VI)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

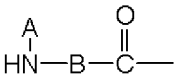
[0018] (VIII)上記熱可塑性エラストマー組成物が、120℃下、せん断速度60．$8s^{-1}$で測定したキャピラリー粘度が3000Pa・s以上である上記(II)～(VII)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0019] 上記熱可塑性エラストマー(A)の側鎖は、イミノ基および／または含窒素複素環とカルボニル含有基とを含有するのが好ましく、イミノ基とカルボニル含有基とを含有するのがより好ましく、イミノ基と含窒素複素環とカルボニル含有基とを含有するのが更に好ましい。

[0020] (IX)上記熱可塑性エラストマー(A)の側鎖が、下記式(1)で表される構造を含有

する上記(1)～(VIII)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0021] [化1]

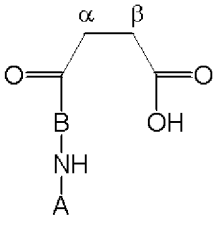


(I)

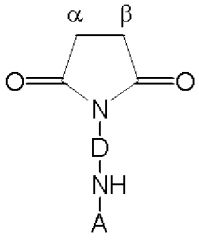
[0022] 式中、Aは炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、Bは単結合;酸素原子、アミノ基NR′(R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0023] (X)上記式(1)で表される構造を含有する側鎖が、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(2)または(3)で表される構造を含有する上記(IX)に記載の発泡体用組成物。

[0024] [化2]



(2)

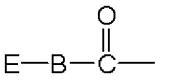


(3)

[0025] 式中、Aは炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′(R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0026] (XI)上記熱可塑性エラストマー(A)の側鎖が、下記式(4)で表される構造を含有する上記(I)～(VIII)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0027] [化3]

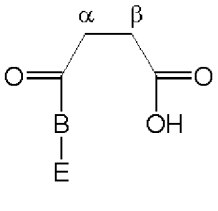


(4)

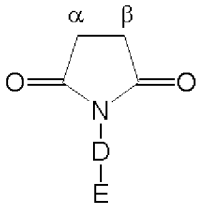
[0028] 式中、Eは含窒素複素環であり、Bは単結合;酸素原子、アミノ基NR′(R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0029] (XII)上記式(4)で表される構造を含有する側鎖が、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(5)または(6)で表される構造を含有する上記(XI)に記載の発泡体用組成物。

[0030] [化4]



(5)



(6)

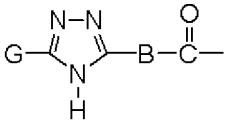
[0031] 式中、Eは含窒素複素環であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′(R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0032] (XIII)上記含窒素複素環が、5または6員環である上記(I)～(VIII)、(XI)および(XII)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

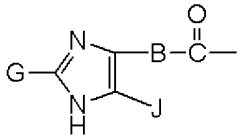
[0033] (XIV)上記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、チアゾール環、イミダゾール環またはヒダントイン環である上記(XIII)に記載の発泡体用組成物。

[0034] (XV)上記式(4)で表される構造を含有する側鎖が、下記式(7)、下記式(8)もしくは(9)、または下記式(10)で表される構造を含有する上記(XI)に記載の発泡体用組成物。

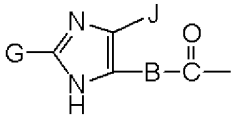
[0035] [化5]



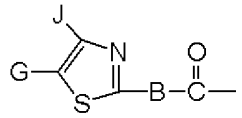
(7)



(8)



(9)

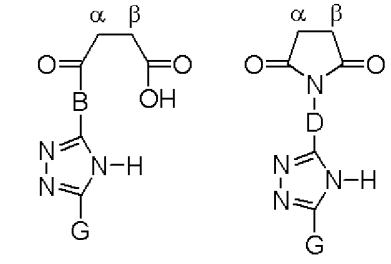


(10)

[0036] 式中、Bは単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、GおよびJはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基である。

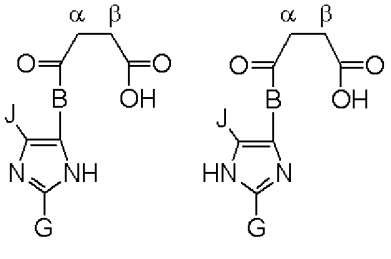
[0037] （XVI）上記式（4）で表される構造を含有する側鎖が、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式（11）もしくは（12）、下記式（13）～（16）のいずれか、または下記式（17）もしくは（18）で表される構造を含有する上記（XV）に記載の発泡体用組成物。

[0038] [化6]



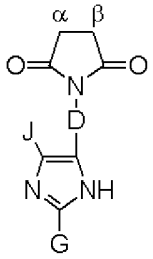
(11)

(12)

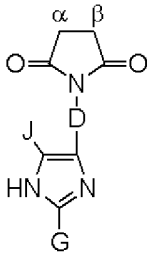


(13)

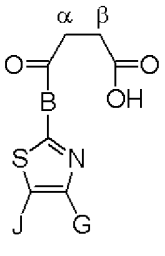
(14)



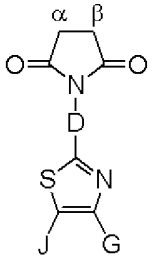
(15)



(16)



(17)



(18)

[0039] 式中、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、GおよびJはそれぞれ独立に水素原子、

炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基である。

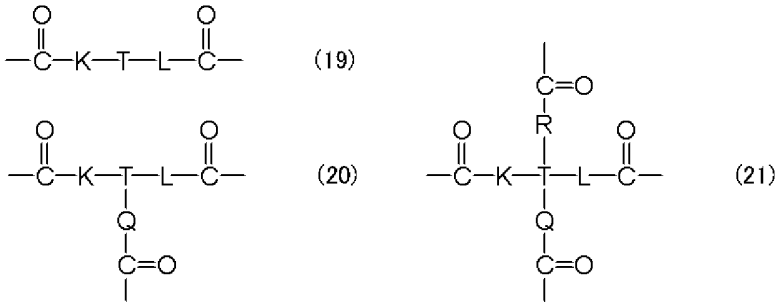
[0040] (XVII)上記共有結合性架橋部位において、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋することができる上記(I)～(XVI)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0041] (XVIII)上記共有結合性架橋部位において、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋してなる上記(I)～(XVI)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0042] (XIX)上記共有結合性架橋部位における架橋が、第三級アミノ基を含有する上記(XVIII)に記載の発泡体用組成物。

[0043] (XX)上記共有結合性架橋部位における架橋が、下記式(19)～(21)のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有する上記(XVIII)または(XIX)に記載の発泡体用組成物。

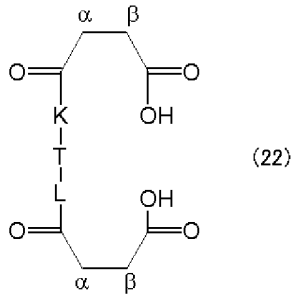
[0044] [化7]



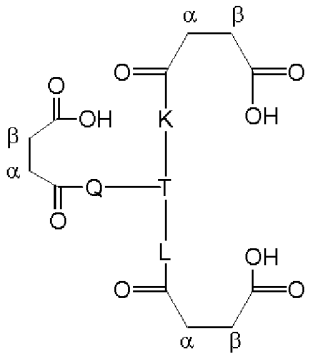
[0045] 式中、K、L、QおよびRはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′ (R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Tは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでいてもよく、分岐していてもよい炭化水素基である。

[0046] (XXI)上記共有結合性架橋部位における架橋が、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(22)～(24)のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有する上記(XX)に記載の発泡体用組成物。

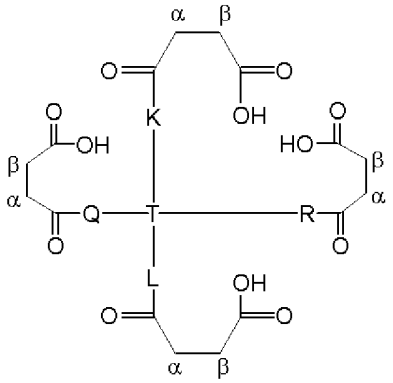
[0047] [化8]



(22)



(23)



(24)

[0048] 式中、K、L、QおよびRはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Tは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでいてもよく、分岐していてもよい炭化水素基である。

[0049] （XXII）上記式（19）～（24）中のいずれかのTが、第3級アミノ基を含有する上記（XX）または（XXI）に記載の発泡体用組成物。

[0050] （XXIII）上記共有結合性架橋部位における架橋が、環状酸無水物基と、水酸基あるいはアミノ基および／またはイミノ基との反応により形成される上記（XVIII）～（XXI）のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0051] （XXIV）上記発泡体の含有量が、上記発泡体用組成物の全体の質量に対して、0．01～10質量％である上記（I）～（XXIII）のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0052] （XXV）180℃以下の温度で混練することが可能な上記（I）～（XXIV）のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0053] （XXVI）更に、スチレン系熱可塑性エラストマーを含有する上記（I）～（XXV）のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0054] （XXVII）上記スチレン系熱可塑性エラストマーの含有量が、上記熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、1～500質量部である上記（XXVI）に記載の発泡体

用組成物。

[0055] (XXVIII)更に、充填剤を含有する上記(I)～(XXVII)のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[0056] (XXIX)上記充填剤の含有量が、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、1～200質量部である上記(XXVIII)に記載の発泡体用組成物。

[0057] (XXX)上記(I)～(XXIX)のいずれかに記載の発泡体用組成物を発泡させて得られる発泡体。

発明の効果

[0058] 以下に説明するように、本発明によれば、硬度および密度が低下でき、耐圧縮永久歪に優れる発泡体およびその発泡体を作製する発泡体用組成物を提供することができるため有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0059] 以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の第1の態様に係る発泡体用組成物は、イミノ基、含窒素複素環および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つとカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー(A)と、発泡剤(D)とを含有する発泡体用組成物である。

本発明の第2の態様に係る発泡体用組成物は、イミノ基、含窒素複素環および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つとカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー(A)ならびに熱可塑性ポリマー(B)および内部離形剤(C)を含有する熱可塑性エラストマー組成物と、発泡剤(D)とを含有する発泡体用組成物である。

以下に、本発明の第1および第2の態様に係る発泡体用組成物(以下、単に「本発明の発泡体用組成物」という場合がある。)に用いられる熱可塑性エラストマー(A)、熱可塑性ポリマー(B)および内部離形剤(C)ならびに発泡剤(D)について詳述する。

[0060] ＜熱可塑性エラストマー(A)＞

本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー(A)は、天然高分子

または合成高分子のエラストマー性ポリマーに、イミノ基、含窒素複素環基および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つとカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する。

本発明において、「側鎖」とは、エラストマー性ポリマーの側鎖および末端をいう。また、「イミノ基、含窒素複素環および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つとカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する」とは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子(通常、炭素原子)に、イミノ基、含窒素複素環および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つと、カルボニル含有基とが化学的に安定な結合(例えば、共有結合、イオン結合等)をしていることを意味する。

[0061] 上記熱可塑性エラストマー(A)の主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であって、そのガラス転移点が室温(25℃)以下のポリマー、すなわちエラストマーであれば特に限定されない。

このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的には、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、1,2−ブタジエンゴム、スチレン−ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル−ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン−プロピレン−ジエンゴム(EPDM)などのジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物;エチレン−プロピレンゴム(EPM)、エチレン−アクリルゴム(AEM)、エチレン−ブテンゴム(EBM)、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンゴム、ポリプロピレンゴムなどのオレフィン系ゴム;エピクロロヒドリンゴム;多硫化ゴム;シリコーンゴム;ウレタンゴム;等が挙げられる。

[0062] また、上記エラストマー性ポリマーは、樹脂成分を含むエラストマー性ポリマーであってもよく、その具体例としては、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー(例えば、SBS、SIS、SEBS等)、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマー、ポリアミド系エラストマー性ポリマー等が挙げられる。

[0063] 更に、上記エラストマー性ポリマーは、液状または固体状であってもよく、その分子量は特に限定されず、本発明の発泡体用組成物および本発明の第3の態様に係る

発泡体(以下、単に「本発明の発泡体」という。)が用いられる用途、ならびにこれらに要求される物性等に応じて適宜選択することができる。

本発明の発泡体用組成物および本発明の発泡体(以下、これらをまとめて「本発明の発泡体(組成物)」という場合がある。)を加熱(脱架橋)した時の流動性を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは液状であることが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が1,000～100,000であることが好ましく、1,000～50,000程度であることが特に好ましい。

一方、本発明の発泡体(組成物)の強度を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは固体状であることが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が100,000以上であることが好ましく、500,000～1,500,000程度であることが特に好ましい。

本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエションクロマトグラフィー(Gel permeation chromatography(GPC))により測定した重量平均分子量(ポリスチレン換算)である。測定にはテトラヒドロフラン(THF)を溶媒として用いるのが好ましい。

[0064] 本発明においては、上記エラストマー性ポリマーを2種以上混合して用いることができる。この場合の各エラストマー性ポリマー同士の混合比は、本発明の発泡体(組成物)が用いられる用途、本発明の発泡体(組成物)に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

また、上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点は、上述したように25℃以下であることが好ましく、該エラストマー性ポリマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上の該エラストマー性ポリマーを混合して用いる場合は、ガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であることが好ましい。上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点がこの範囲であると、本発明の発泡体(組成物)からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。

本発明において、ガラス転移点は、示差走査熱量測定(DSC－Differential Scanning Calorimetry)により測定したガラス転移点である。昇温速度は10℃／minにするのが好ましい。

[0065] このようなエラストマー性ポリマーは、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、1，2－ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム(SBR)、エチレン－プロピレン－ジエンゴム(EPDM)、ブチルゴム(IIR)などのジエン系ゴム;エチレン－プロピレンゴム(EPM)、エチレン－アクリルゴム(AEM)、エチレン－ブテンゴム(EBM)などのオレフィン系ゴム;であることが、ガラス転移点が25℃以下であり、得られる本発明の発泡体(組成物)からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。また、オレフィン系ゴムを用いると得られる本発明の発泡体(組成物)が架橋した時の引張強度が向上し、二重結合が存在しないため組成物の劣化が抑制される。

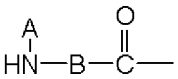
[0066] 本発明においては、上記スチレン－ブタジエンゴム(SBR)の結合スチレン量、水添エラストマー性ポリマー等の水添率等は、特に限定されず、本発明の発泡体(組成物)が用いられる用途、本発明の発泡体(組成物)に要求される物性等に応じて任意の比率に調整することができる。

また、上記エラストマー性ポリマーの主鎖として、エチレン－プロピレン－ジエンゴム(EPDM)、エチレン－アクリルゴム(AEM)、エチレン－プロピレンゴム(EPM)、エチレン－ブテンゴム(EBM)を用いる場合、そのエチレン含有量は、好ましくは10～90モル%であり、より好ましくは40～90モル%である。エチレン含有量がこの範囲であると、発泡体(組成物)としたときの耐圧縮永久歪、機械的強度に優れるため好ましい。

[0067] 本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー(A)は、上記エラストマー性ポリマーに、イミノ基、含窒素複素環および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つとカルボニル含有基とを含有する側鎖を有するものであり、該側鎖がイミノ基および／または含窒素複素環とカルボニル含有基とを含有するのが好ましく、イミノ基とカルボニル含有基とを含有するのがより好ましく、イミノ基と含窒素複素環とカルボニル含有基とを含有するのが更に好ましい。

[0068] 本発明においては、上記側鎖がイミノ基とカルボニル含有基とを含有する場合、該側鎖は下記式(1)で表される構造を含有しているのが好ましい。

[0069] [化9]



(1)

[0070] 式中、Aは炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、Bは単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0071] 置換基Aは、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20アラルキル基または炭素数6～20のアリール基であれば特に限定されない。

このような置換基Aとしては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、ステアリル基などの直鎖状のアルキル基;イソプロピル基、イソブチル基、s－ブチル基、t－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t－ペンチル基、1－メチルブチル基、1－メチルヘプチル基、2－エチルヘキシル基などの分岐状のアルキル基;ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基;フェニル基、トリル基（o－、m－、p－）、ジメチルフェニル基、メシチル基などのアリール基;等が挙げられる。

これらのうち、アルキル基、特に、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、2－エチルヘキシル基であることが、得られる本発明の発泡体（組成物）の加工性が良好となるため好ましい。

[0072] 置換基Bは、単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であれば特に限定されない。

このような置換基Bとしては、具体的には、例えば、単結合;酸素原子、イオウ原子またはアミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基）;これらの原子または基を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基またはアラルキレン基;これらの原子または基を末端に有する、炭素数1～20のアルキレンエーテル基（アルキレンオキシ基、例えば、－O－CH_2CH_2－基）、アルキレンアミノ基（例えば、－NH－CH_2CH_2－基等）またはアルキレンチオエーテル基（アルキレンチオ基、例えば、－S－CH_2CH_2－基）;これらを末端に有する、炭素数1～20のアラルキレンエーテル基（アラルキレンオキシ基）、アラルキレンアミノ基またはアラルキレンチオエーテル基;等が挙げられる。

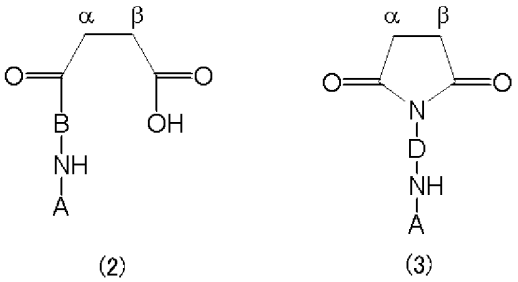
[0073] ここで、上記アミノ基NR′の炭素数1～10のアルキル基としては、異性体を含む、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

上記置換基Bの酸素原子、イオウ原子およびアミノ基NR′;ならびに;これらの原子または基を末端に有する炭素数1～20の、アルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基、アルキレンチオエーテル基、または、アラルキレンエーテル基、アラルキレンアミノ基、アラルキレンチオエーテル基等の酸素原子、アミノ基NR′およびイオウ原子は、隣接するカルボニル基と組み合わされ共役系のエステル基、アミド基、イミド基、チオエステル基等を形成することが好ましい。

これらのうち、置換基Bは、共役系を形成する、酸素原子、イオウ原子またはアミノ基;これらの原子または基を末端に有する、炭素数1～20のアルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基またはアルキレンチオエーテル基であることが好ましく、アミノ基(NH)、アルキレンアミノ基(－NH－CH_2－基、－NH－CH_2CH_2－基、－NH－$CH_2CH_2CH_2$－基)、アルキレンエーテル基(－O－CH_2－基、－O－CH_2CH_2－基、－O－$CH_2CH_2CH_2$－基)であることが特に好ましい。

[0074] 本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー(A)は、上記式(1)で表される構造を含有する側鎖を、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(2)または(3)で表される構造を含有する側鎖として有していることが好ましい。

[0075] [化10]



(2) (3)

[0076] 式中、Aは炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′(R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0077] ここで、置換基Aは上記式(1)の置換基Aと基本的に同様であり、置換基BおよびDはそれぞれ独立に、上記式(1)の置換基Bと基本的に同様である。

ただし、上記式(3)における置換基Dは、上記式(1)の置換基Bで例示した中でも、単結合;酸素原子、アミノ基NR′ またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基またはアラルキレン基のイミド窒素と共役系を形成するものであることが好ましく、アルキレン基であることが特に好ましい。すなわち、上記式(3)のイミド窒素とともに、酸素原子、アミノ基NR′ またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレンアミノ基またはアラルキレンアミノ基を形成することが好ましく、アルキレンアミノ基を形成することが特に好ましい。

このような置換基Dとしては、具体的には、例えば、単結合;上記した酸素原子、イオウ原子またはアミノ基を末端に有する炭素数1～20の、アルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基、アルキレンチオエーテル基またはアラルキレンエーテル基、アラルキレンアミノ基、アラルキレンチオエーテル基等;異性体を含む、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、フェニレン基、キシリレン基等が挙げられる。

[0078] 本発明において、イミノ基とカルボニル含有基とを含有する側鎖(具体的には、上記式(1)あるいは上記式(2)または(3)で表される構造等を含有する側鎖)は、上記エラストマー性ポリマーを構成する単量体100モル%に対して0．1～50モル%の割合(導入率)で導入されていることが好ましい。0．1モル%未満では架橋時の強度が十分でない場合があり、50モル%を超えると架橋密度が高くなりゴム弾性が失われる場合がある。導入率がこの範囲であると、エラストマー性ポリマーの側鎖同士の相互作用が分子間または分子内で起こり、これらがバランス良く形成されるため、得られる本発明の発泡体(組成物)の架橋時の引張強度が高く、リサイクル性にも優れ、更に、耐圧縮永久歪が良好となる。これらの特性がより優れる点で、0．1～30モル%の割合で側鎖が導入されているのがより好ましく、0．5～20モル%の割合で側鎖が導入されているのが更に好ましい。

[0079] 本発明においては、上記側鎖が含窒素複素環とカルボニル含有基とを含有する場合、該側鎖は下記式(4)で表される構造を含有しているのが好ましい。

[0080] [化11]



(4)

[0081] 式中、Eは含窒素複素環であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

[0082] ここで、含窒素複素環Eは、具体的には、以下に例示する含窒素複素環が挙げられる。

また、置換基BおよびDはそれぞれ独立に、上記式（1）の置換基Bと基本的に同様である。

[0083] 上記含窒素複素環は、複素環内に窒素原子を含むものであれば複素環内に窒素原子以外のヘテロ原子、例えば、イオウ原子、酸素原子、リン原子等を有するものでも用いることができる。ここで、複素環化合物を用いるのは、複素環構造を有すると架橋を形成する水素結合が強くなり、得られる本発明の発泡体（組成物）の引張強度が向上するためである。

また、上記含窒素複素環は置換基を有していてもよく、該置換基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基;メトキシ基、エトキシ基、（イソ）プロポキシ基などのアルコキシ基;フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子からなる基;シアノ基;アミノ基;芳香族炭化水素基;エステル基;エーテル基;アシル基;チオエーテル基;等が挙げられ、これらを組み合わせて用いることもできる。これらの置換基の置換位置は特に限定されず、置換基数も限定されない。

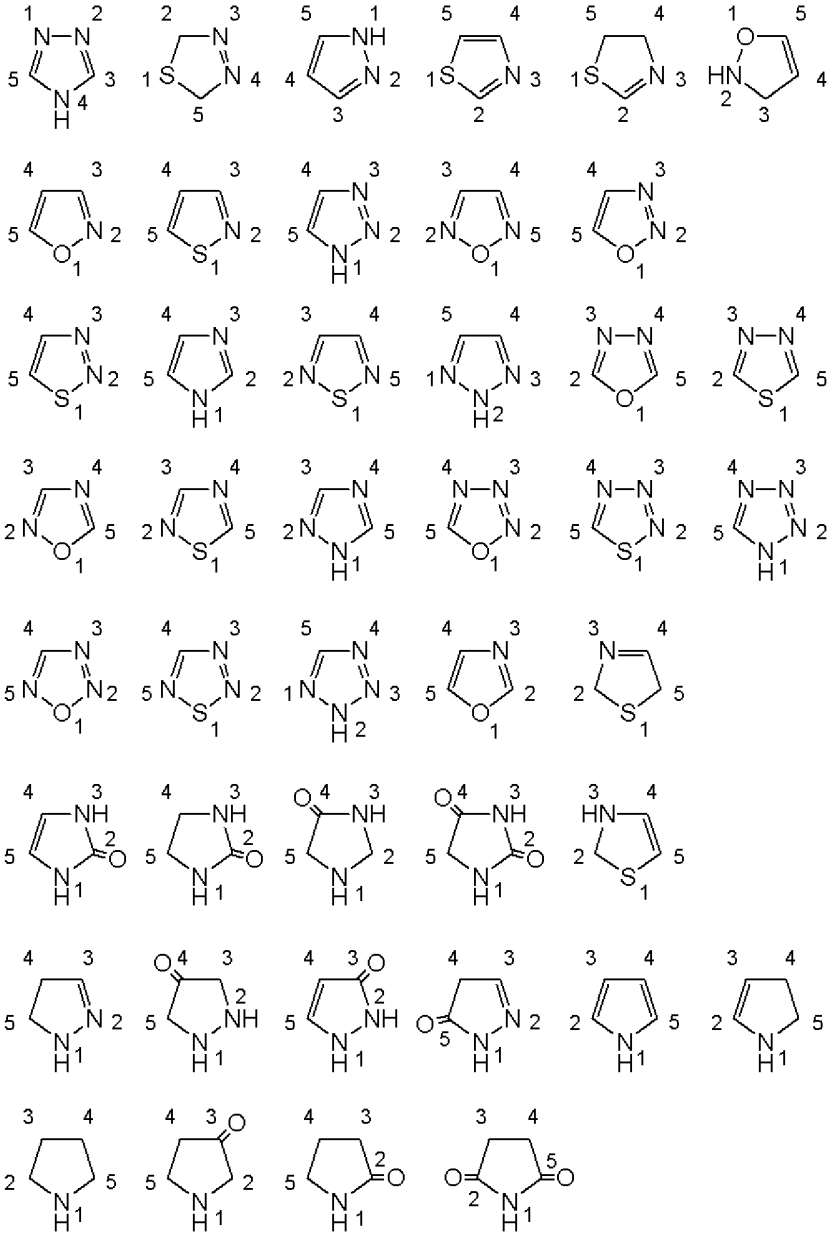
更に、上記含窒素複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、芳香族性を有していると得られる本発明の発泡体（組成物）の架橋時の引張強度がより高くなり、機械的強度がより向上するため好ましい。

[0084] 上記含窒素複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。

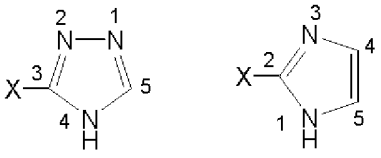
このような含窒素複素環としては、具体的には、例えば、ピロロリン、ピロリドン、オキシインドール（2－オキシインドール）、インドキシル（3－オキシインドール）、ジオキシインドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、β－イソインジゴ、モノポルフィリン

、ジポルフィリン、トリポルフィリン、アザポルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロポルフィリン、クロロフィル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリドン、インダゾール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロール、ピロリン、インドール、インドリン、オキシルインドール、カルバゾール、フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオキサジン、フタラジン、プテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、ベンゾフラザン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミン、アデニン、グアニン、チミン、シトシンおよびこれらの誘導体等が挙げられる。これらのうち、特に含窒素5員環については、下記の化合物、下記式(25)で表されるトリアゾール誘導体および下記式(26)で表されるイミダゾール誘導体が好ましく例示される。また、これらは上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

[0085] [化12]



[0086] [化13]



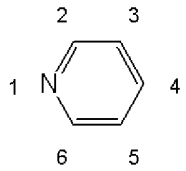
(25) (26)

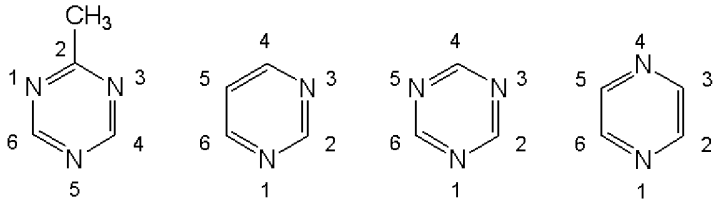
[0087] 式中、置換基Xは、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、上記式(1)の置換基Aと基本的に同様である。

[0088] また、含窒素6員環については、下記の化合物が好ましく例示される。これらについ

ても上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

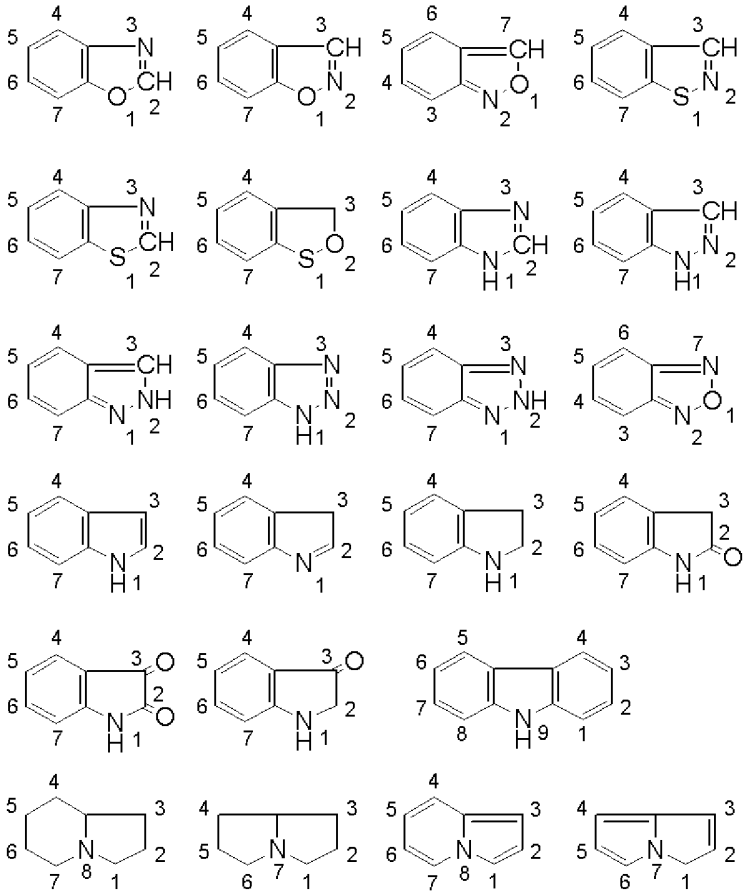
[0089] [化14]





[0090] また、上記含窒素複素環とベンゼン環または含窒素複素環同士が縮合したものも用いることができ、具体的には、下記の縮合環が好適に例示される。これらの縮合環についても上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素原子が付加または脱離されたものであってもよい。

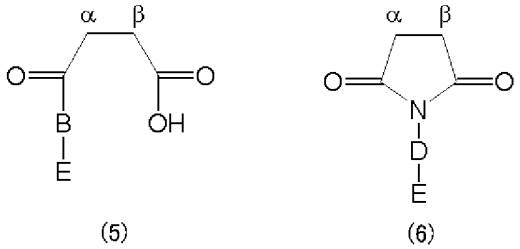
[0091] [化15]



[0092] このような含窒素複素環のうち、トリアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、チアゾール環、イミダゾール環およびヒダントイン環であることが、得られる本発明の発泡体(組成物)のリサイクル性、耐圧縮永久歪、機械的強度および硬度に優れるため好ましい。

[0093] 本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー(A)は、上記式(4)で表される構造を含有する側鎖を、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(5)または(6)で表される構造を含有する側鎖として有していることがより好ましい。

[0094] [化16]



(5)

(6)

[0095] 式中、Eは含窒素複素環であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、

アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

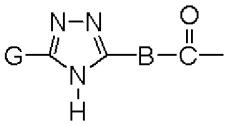
[0096] ここで、含窒素複素環Eは、具体的には、上記で例示した含窒素複素環が挙げられる。

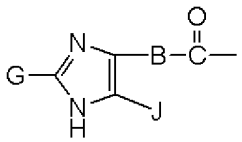
また、置換基BおよびDはそれぞれ独立に、上記式(1)の置換基Bと基本的に同様である。

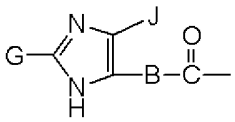
ただし、上記式(6)における置換基Dは、単結合;酸素原子、アミノ基NR′またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基またはアラルキレン基のイミド窒素と共役系を形成するものであることが好ましく、単結合であることが特に好ましい。すなわち、上記式(6)のイミド窒素とともに、酸素原子、アミノ基NR′またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレンアミノ基またはアラルキレンアミノ基を形成するのが好ましく、上記式(6)のイミド窒素に含窒素複素環が直接結合する(単結合)のが特に好ましい。

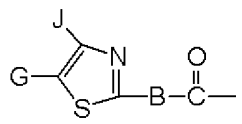
[0097] また、本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー(A)は、上記含窒素複素環を含有する側鎖としてトリアゾール環、イミダゾール環またはチアゾール環を含有する側鎖を有する場合、上記式(4)で表される構造を含有する側鎖を、下記式(7)、下記式(8)もしくは(9)、または下記式(10)で表される構造を含有する側鎖として有していることが好ましく、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(11)もしくは(12)、下記式(13)～(16)のいずれか、または下記式(17)もしくは(18)で表される構造を含有する側鎖として有していることがより好ましい。

[0098] [化17]

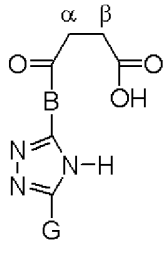

(7)


(8)

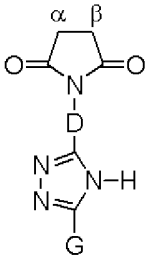

(9)


(10)

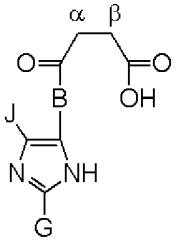
[0099] [化18]



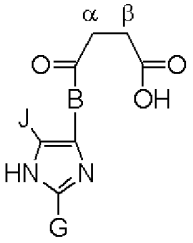
(11)



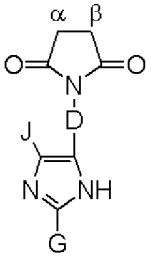
(12)



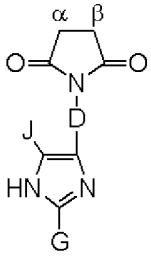
(13)



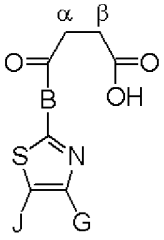
(14)



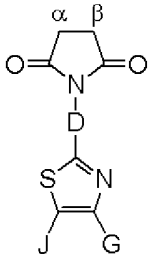
(15)



(16)



(17)



(18)

[0100] 式中、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Gおよび丁はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基である。

[0101] ここで、置換基BおよびDはそれぞれ独立に、上記式(4)～(6)の置換基BおよびDと基本的に同様である。

また、置換基Gおよび丁としては、具体的には、例えば、水素原子;上記式(1)の置換基Aとして例示したメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、ステアリル基などの直鎖状のアルキル基;イソプロピル基、イソ

ブチル基、s－ブチル基、t－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t－ペンチル基、1－メチルブチル基、1－メチルヘプチル基、2－エチルヘキシル基などの分岐状のアルキル基;ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基;フェニル基、トリル基(o－、m－、p－)、ジメチルフェニル基、メシチル基などのアリール基;等が挙げられ、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

[0102] 本発明において、含窒素複素環とカルボニル含有基とを含有する側鎖(具体的には、上記式(4)あるいは上記式(5)または(6)で表される構造等を含有する側鎖)は、上記エラストマー性ポリマーを構成する単量体100モル%に対して0．1～50モル%の割合(導入率)で導入されていることが好ましい。0．1モル%未満では架橋時の強度が十分でない場合があり、50モル%を超えると架橋密度が高くなりゴム弾性が失われる場合がある。導入率がこの範囲であると、エラストマー性ポリマーの側鎖同士の相互作用が分子間または分子内で起こり、これらがバランス良く形成されるため、得られる本発明の発泡体(組成物)の架橋時の引張強度が高く、リサイクル性にも優れ、更に、耐圧縮永久歪が良好となる。これらの特性がより優れる点で、0．1～30モル%の割合で側鎖が導入されているのがより好ましく、0．5～20モル%の割合で側鎖が導入されているのが更に好ましい。

[0103] また、本発明において、イミノ基とカルボニル含有基とを含有する側鎖と共に、含窒素複素環とカルボニル含有基を含有する側鎖を有する場合は、これらの側鎖を合計して、上記エラストマー性ポリマーを構成する単量体100モル%に対して0．1～50モル%の割合(導入率)で導入されていることが好ましく、側鎖へのこれらの導入比(含窒素複素環とカルボニル含有基を含有する側鎖／イミノ基とカルボニル含有基を含有する側鎖)が、1／99～99／1であることがより好ましく、10／90～90／10であることが更に好ましい。

導入率および導入比がこの範囲であると、架橋時の引張強度が高く、リサイクル性にも優れ、更に、耐圧縮永久歪が良好となる特性を保持しつつ、引張強度等の機械的強度を更に向上させ、また導入される含窒素複素環に由来する発泡体(組成物)の着色も抑制することができるため好ましい。

[0104] 次に、本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー(A)が含窒素

複素環を含有する側鎖を有する場合の含窒素複素環の結合位置について説明する。なお、含窒素複素環を便宜上「含窒素n員環化合物(n≧3)」とする。

以下に説明する結合位置(「1～n位」)は、IUPAC命名法に基づくものである。例えば、非共有電子対を有する窒素原子を3個有する化合物の場合、IUPAC命名法に基づく順位によって結合位置を決定する。具体的には、上記で例示した5員環、6員環および縮合環の含窒素複素環に結合位置を記した。

上記熱可塑性エラストマー(A)では、直接または有機基を介して共重合体と結合する含窒素n員環化合物の結合位置は特に限定されず、いずれの結合位置(1位～n位)でもよい。好ましくは、その1位または3位～n位である。

[0105] 含窒素n員環化合物に含まれる窒素原子が1個(例えば、ピリジン環等)の場合は、分子内でキレートが形成されやすく発泡体用組成物としたときの引張強度等の物性に優れるため、3位～(n－1)位が好ましい。

含窒素n員環化合物の結合位置を選択することにより、熱可塑性エラストマーは、該熱可塑性エラストマー同士の分子間で、水素結合、イオン結合、配位結合等による架橋が形成されやすく、リサイクル性に優れ、機械的特性に優れる。

[0106] 本発明においては、上記熱可塑性エラストマー(A)の側鎖が共有結合性架橋部位とカルボニル含有基とを含有する場合、該共有結合性架橋部位において、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋できるのがより好ましい。また、本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー(A)は、このような結合により架橋が形成されたものであってもよい。

[0107] 共有結合性架橋部位とカルボニル含有基とを含有する側鎖は、カルボニル含有基以外に、「共有結合を生成する化合物」と反応することで、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合を生起しうる官能基を共有結合性架橋部位として有する側鎖であれば特に限定されない。

本発明において、「共有結合を生成する化合物」としては、例えば、1分子中にアミノ基および／またはイミノ基を2個以上(アミノ基およびイミノ基をともに有する場合は

これらの基を合計して2個以上)有するポリアミン化合物;1分子中に水酸基を2個以上有するポリオール化合物;1分子中にイソシアネート(NCO)基を2個以上有するポリイソシアネート化合物;1分子中にチオール基(メルカプト基)を2個以上有するポリチオール化合物;等が挙げられる。

[0108] ポリアミン化合物としては、例えば、以下に示す脂環族アミン、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、含窒素複素環アミン等が挙げられる。

[0109] 脂環族アミンとしては、具体的には、例えば、1－アミノ－3－アミノメチル－3, 5, 5－トリメチルシクロヘキサン、ビス－(4－アミノシクロヘキシル)メタン、ジアミノシクロヘキサン、ジ－(アミノメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

[0110] 脂肪族ポリアミンとしては、具体的には、例えば、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 2－ジアミノプロパン、1, 3－ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノヘプタン、ジアミノドデカン、ジエチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N－アミノエチルピペラジン、トリエチレンテトラミン、N, N′－ジメチルエチレンジアミン、N, N′－ジエチルエチレンジアミン、N, N′－ジイソプロピルエチレンジアミン、N, N′－ジメチル－1, 3－プロパンジアミン、N, N′－ジエチル－1, 3－プロパンジアミン、N, N′－ジイソプロピル－1, 3－プロパンジアミン、N, N′－ジメチル－1, 6－ヘキサンジアミン、N, N′－ジエチル－1, 6－ヘキサンジアミン、N, N′, N′′－トリメチルビス(ヘキサメチレン)トリアミン、ポリエチレンイミン等が挙げられる。

[0111] 芳香族ポリアミンおよび含窒素複素環アミンとしては、具体的には、例えば、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、テトラメチルキシリレンジアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、3－アミノ－1, 2, 4－トリアゾール等が挙げられる。

[0112] 上記ポリアミン化合物は、その水素原子の一つ以上を、アルキル基、アルキレン基、アラルキレン基、オキシ基、アシル基、ハロゲン原子等で置換してもよく、また、その骨格に、酸素原子、イオウ原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0113] また、上記ポリアミン化合物は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の発泡体(組成物)が用いられる用途、本

発明の発泡体(組成物)に要求される物性等に応じて任意の比率に調整することができる。

[0114] 上記で例示したポリアミン化合物のうち、ヘキサメチレンジアミン、N, N′ －ジメチル－1, 6－ヘキサンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ポリエチレンイミン等が、耐圧縮永久歪、機械的強度、特に引張強度の改善効果が高く好ましい。

[0115] ポリオール化合物は、水酸基を2個以上有する化合物であれば、その分子量および骨格などは特に限定されず、例えば、以下に示すポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオール、およびこれらの混合ポリオール等が挙げられる。

[0116] ポリエーテルポリオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、1, 1, 1－トリメチロールプロパン、1, 2, 5－ヘキサントリオール、1, 3－ブタンジオール、1, 4－ブタンジオール、4, 4′ －ジヒドロキシフェニルプロパン、4, 4′ －ジヒドロキシフェニルメタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールから選ばれる少なくとも1種に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等から選ばれる少なくとも1種を付加させて得られるポリオール;ポリオキシテトラメチレンオキサイド;等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0117] ポリエステルポリオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールペンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、1, 1, 1－トリメチロールプロパンその他の低分子ポリオールの1種または2種以上と、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸その他の低分子カルボン酸やオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合体;プロピオンラクトン、バレロラクトンなどの開環重合体;等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0118] その他のポリオールとしては、具体的には、例えば、ポリマーポリオール、ポリカーボネートポリオール;ポリブタジエンポリオール;水素添加されたポリブタジエンポリオール;アクリルポリオール;エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリ

コール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコールラウリルアミン(例えば、N, N－ビス(2－ヒドロキシエチル)ラウリルアミン)、ポリプロピレングリコールラウリルアミン(例えば、N, N－ビス(2－メチル－2－ヒドロキシエチル)ラウリルアミン)、ポリエチレングリコールオクチルアミン(例えば、N, N－ビス(2－ヒドロキシエチル)オクチルアミン)、ポリプロピレングリコールオクチルアミン(例えば、N, N－ビス(2－メチル－2－ヒドロキシエチル)オクチルアミン)、ポリエチレングリコールステアリルアミン(例えば、N, N－ビス(2－ヒドロキシエチル)ステアリルアミン)、ポリプロピレングリコールステアリルアミン(例えば、N, N－ビス(2－メチル－2－ヒドロキシエチル)ステアリルアミン)などの低分子ポリオール;等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0119] ポリイソシアネート化合物としては、2, 4－トリレンジイソシアネート(2, 4－TDI)、2, 6－トリレンジイソシアネート(2, 6－TDI)、4, 4′－ジフェニルメタンジイソシアネート(4, 4′－MDI)、2, 4′－ジフェニルメタンジイソシアネート(2, 4′－MDI)、1, 4－フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMXDI)、トリジンジイソシアネート(TODI)、1, 5－ナフタレンジイソシアネート(NDI)等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHDI)、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアナートメチル(NBDI)等の脂肪族ポリイソシアネート、トランスシクロヘキサン－1, 4－ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、H_6XDI(水添XDI)、H_{12}MDI(水添MDI)、H_6TDI(水添TDI)等の脂環式ポリイソシアネートなどのジイソシアネート化合物;ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物;これらのイソシアネート化合物のカルボジイミド変性ポリイソシアネート;これらのイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性ポリイソシアネート;これらのイソシアネート化合物と上記で例示したポリオール化合物とを反応させて得られるウレタンプレポリマー;等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0120] ポリチオール化合物は、チオール基を2個以上有する化合物であれば、その分子量および骨格などは特に限定されず、その具体例としては、メタンジチオール、1, 3

－ブタンジチオール、1，4－ブタンジチオール、2，3－ブタンジチオール、1，2－ベンゼンジチオール、1，3－ベンゼンジチオール、1，4－ベンゼンジチオール、1，10－デカンジチオール、1，2－エタンジチオール、1，6－ヘキサンジチオール、1，9－ノナンジチオール、1，8－オクタンジチオール、1，5－ペンタンジチオール、1，2－プロパンジチオール、1，3－プロパジチオール、トルエン－3，4－ジチオール、3，6－ジクロロ－1，2－ベンゼンジチオール、1，5－ナフタレンジチオール、1，2－ベンゼンジメタンチオール、1，3－ベンゼンジメタンチオール、1，4－ベンゼンジメタンチオール、4，4’－チオビスベンゼンチオール、2，5－ジメルカプト－1，3，4－チアジアゾール、1，8－ジメルカプト－3，6－ジオキサオクタン、1，5－ジメルカプト－3－チアペンタン、1，3，5－トリアジン－2，4，6－トリチオール（トリメルカプト－トリアジン）、2－ジ－n－ブチルアミノ－4，6－ジメルカプト－s－トリアジン、トリメチロールプロパントリス（β－チオプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、ポリチオール（チオコールまたはチオール変性高分子（樹脂、ゴム等））等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0121] このような「共有結合を生成する化合物」と反応することで、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合を生起しうる官能基としては、環状酸無水物基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、イソシアネート基、チオール基等が好適に例示される。

[0122] 共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖は、このような官能基を有する側鎖であれば特に限定されない。

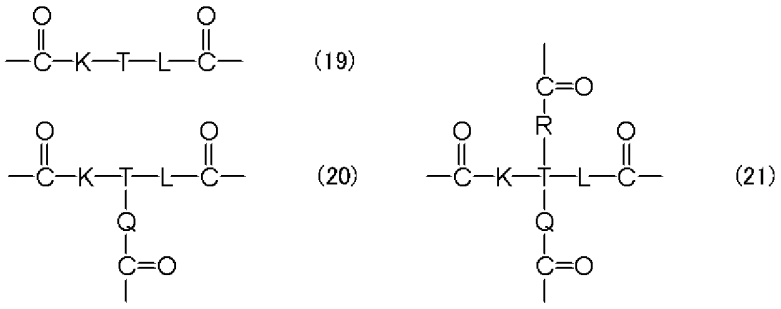
本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー（A）においては、この共有結合性架橋部位における架橋、すなわち、該官能基と上述した「共有結合を生成する化合物」との共有結合による架橋を1分子中に少なくとも1個有していることが好ましく、特に、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋が形成される場合は、2個以上有しているのが好ましく、2～20個有しているのがより好ましく、2～10個有しているのが更に好ましい。

本発明においては、この共有結合性架橋部位における架橋が、第三級アミノ基（－

N＝）を含有しているのが、得られる本発明の発泡体（組成物）の耐圧縮永久歪および機械的強度（破断伸び、破断強度）がより改善される理由から好ましい。これは、第三級アミノ基が、カルボニル含有基および含窒素複素環と水素結合（相互作用）することで、架橋密度をより向上させることによるものと考えられる。したがって、「共有結合を生成する化合物」としては、上記で例示したもののうち、ポリエチレングリコールラウリルアミン（例えば、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）ラウリルアミン）、ポリプロピレングリコールラウリルアミン（例えば、N，N－ビス（2－メチル－2－ヒドロキシエチル）ラウリルアミン）、ポリエチレングリコールオクチルアミン（例えば、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）オクチルアミン）、ポリプロピレングリコールオクチルアミン（例えば、N，N－ビス（2－メチル－2－ヒドロキシエチル）オクチルアミン）、ポリエチレングリコールステアリルアミン（例えば、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）ステアリルアミン）、ポリプロピレングリコールステアリルアミン（例えば、N，N－ビス（2－メチル－2－ヒドロキシエチル）ステアリルアミン）であるのが好ましい。

[0123] また、本発明においては、上記共有結合性架橋部位における架橋が、下記式（19）～（21）のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有しているのが好ましく、式中のTが第三級アミノ基を含有しているのがより好ましい。

[0124] [化19]

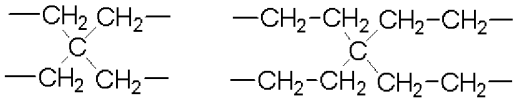


[0125] 式中、K、L、QおよびRはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Tは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでいてもよく、分岐していてもよい炭化水素基である。

[0126] ここで、置換基K、L、QおよびRはそれぞれ独立に、上記式（1）の置換基Bと基本的に同様である。

また、置換基Tとしては、分岐していてもよい炭素数1～20の炭化水素基であるのが好ましく、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、1，3－プロピレン基、1，4－ブチレン基、1，5－ペンチレン基、1，6－ヘキシレン基、1，7－ヘプチレン基、1，8－オクチレン基、1，9－ノニレン基、1，10－デシレン基、1，11－ウンデシレン基、1，12－ドデシレン基などのアルキレン基;N，N－ジエチルドデシルアミン－2，2′－ジイル、N，N－ジプロピルドデシルアミン－2，2′－ジイル、N，N－ジエチルオクチルアミン－2，2′－ジイル、N，N－ジプロピルオクチルアミン－2，2′－ジイル、N，N－ジエチルステアリルアミン－2，2′－ジイル、N，N－ジプロピルステアリルアミン－2，2′－ジイル、;ビニレン基;1，4－シクロヘキシレン基、ポリエチレンイミン基等の2価の脂環式炭化水素基;1，4－フェニレン基、1，2－フェニレン基、1，3－フェニレン基、1，3－フェニレンビス(メチレン)基などの2価の芳香族炭化水素基;プロパン－1，2，3－トリイル、ブタン－1，3，4－トリイル、トリメチルアミン－1，1′，1′′－トリイル、トリエチルアミン－2，2′，2′′－トリイル等の3価の炭化水素基;下記式(27)および(28)で表される4価の炭化水素基;およびこれらを組み合わせて形成される置換基;等が挙げられる。

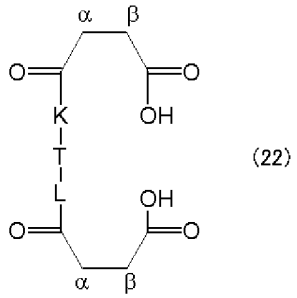
[0127] [化20]



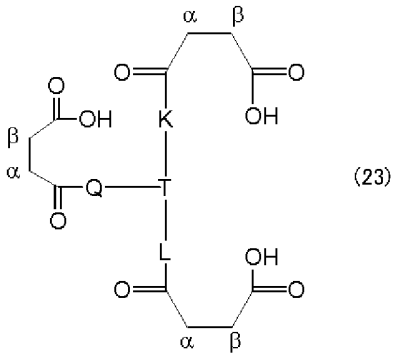
(27) (28)

[0128] 更に、本発明においては、上記共有結合性架橋部位における架橋が、上述した上記エラストマー性ポリマーの主鎖にα位またはβ位で結合する下記式(22)～(24)のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有するのが好ましく、式中のTが第三級アミノ基を含有しているのがより好ましい。下記式(22)～(24)のいずれかで表される構造としては、具体的には、下記式(29)～(40)で表される化合物が好適に例示される。

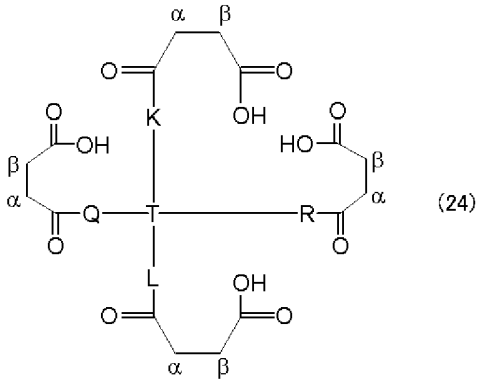
[0129] [化21]



(22)



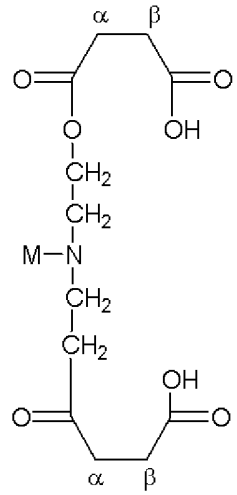
(23)



(24)

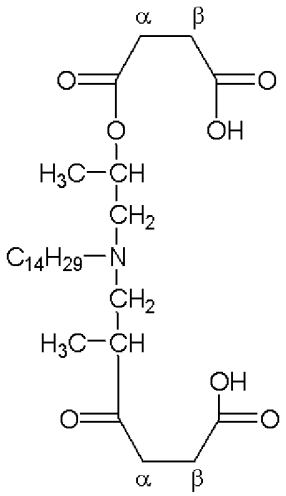
[0130] ここで、置換基K、L、QおよびRはそれぞれ独立に、上記式(19)～(21)の置換基K、L、QおよびRと基本的に同様であり、置換基Tは、上記式(19)の置換基Tと基本的に同様である。

[0131] [化22]

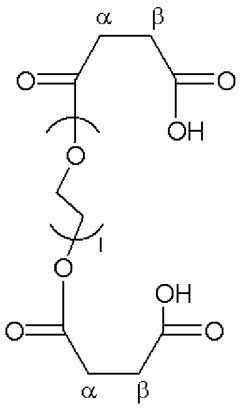


M=C_8H_{17},$C_{12}H_{25}$,$C_{18}H_{37}$

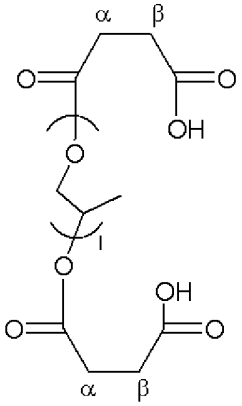
(29)



(30)



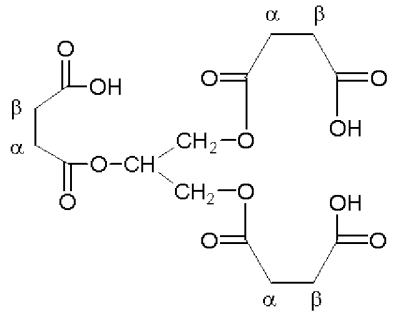
(31)



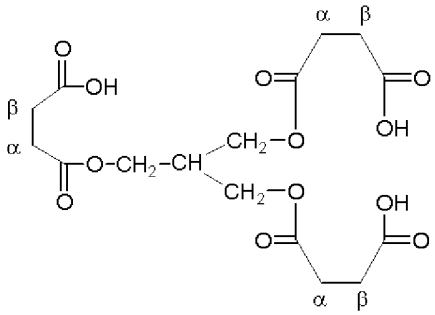
(32)

(式中、lは、1以上の整数を表す。)

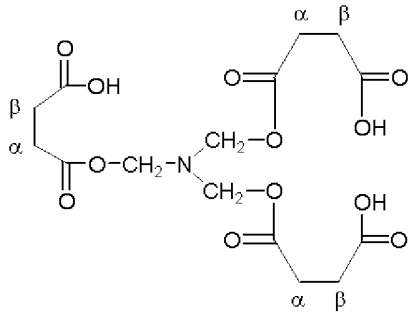
[0132] [化23]



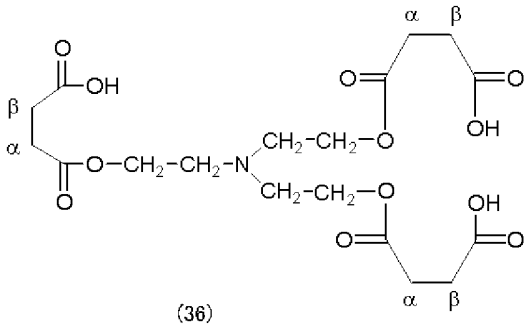
(33)



(34)

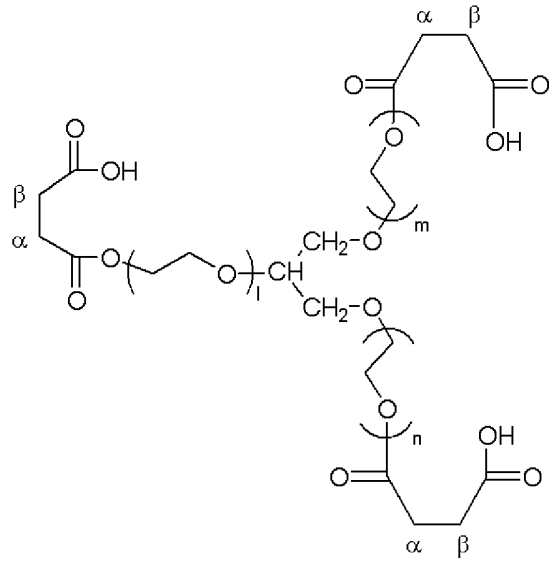


(35)

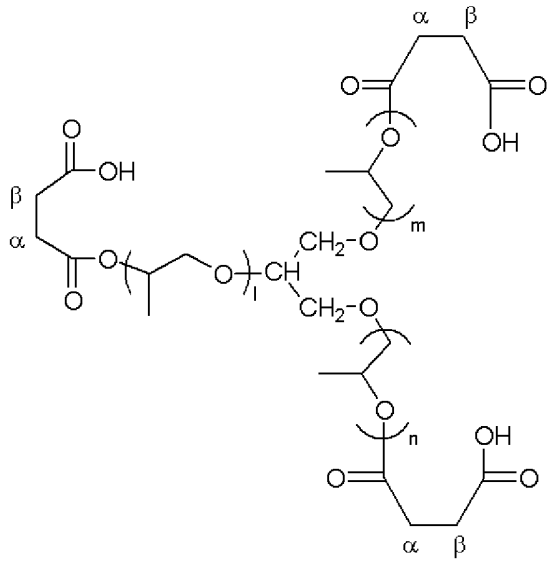


(36)

[0133] [化24]



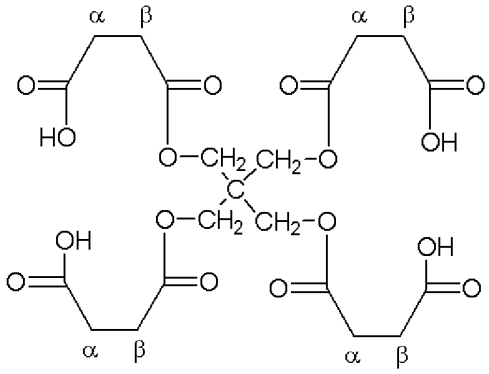
(37)



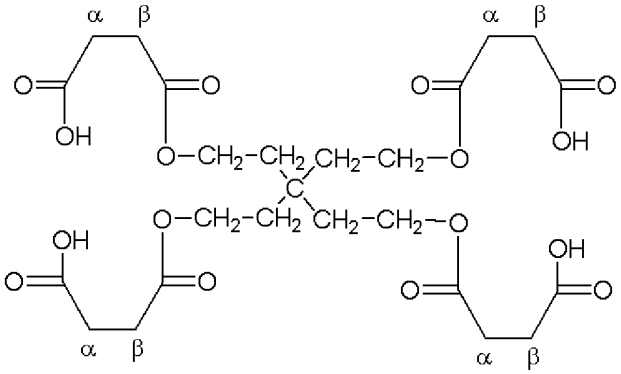
(38)

(式中、l、mおよびnは、それぞれ独立に1以上の整数を表す。)

[0134] [化25]



(39)



(40)

[0135] 本発明においては、上記共有結合性架橋部位における架橋が、環状酸無水物基と、水酸基あるいはアミノ基および／またはイミノ基との反応により形成されるのが好ましい。

[0136] また、本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー（A）は、そのガラス転移点が25℃以下であるのが好ましく、該熱可塑性エラストマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上の熱可塑性エラストマーを併用する場合はガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であるのが好ましい。ガラス転移点が25℃以下であると、成形物が室温でゴム状弾性を示す。

[0137] 本発明の発泡体用組成物は、このような熱可塑性エラストマーを1種以上含有する。2種以上含有する場合の混合比は、本発明の発泡体（組成物）が用いられる用途、組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

[0138] 本発明の発泡体用組成物に用いられる熱可塑性エラストマー（A）の製造方法は特に限定されず、通常の方法を選択することができる。

具体的には、イミノ基とカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー（A）を製造する方法としては、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマ

ー性ポリマーにイミノ基を導入しうる化合物を反応させる反応工程（以下、「反応工程A」という。）を具備する製造方法が好適に例示され、含窒素複素環とカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー（A）を製造する方法としては、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーに含窒素複素環を導入しうる化合物を反応させる反応工程（以下、「反応工程B」という。）を具備する製造方法が好適に例示される。なお、イミノ基と含窒素複素環とカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー（A）を製造する方法としては、上記反応工程Aおよび上記反応工程Bをいずれも具備する方法が好適に例示される。この方法において、上記反応工程Bは、反応工程Aと同時に行う工程として具備するものであっても、反応工程Aの前工程もしくは後工程として具備するものであってもよいが、反応工程Aの後工程として具備していることが好ましい。

一方、共有結合性架橋部位とカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー（A）を製造する方法としては、具体的には、上記エラストマー性ポリマーと後述する環状酸無水物基を導入しうる化合物とを反応させる反応工程（以下、「反応工程C」という。）を具備する製造方法や、この製造方法により得られる環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーに、更に上述した共有結合を生成する化合物を反応させる反応工程（以下、「反応工程D」という。）を具備する製造方法；等が挙げられる。

以下に、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマー、イミノ基を導入しうる化合物および含窒素複素環を導入しうる化合物ならびに反応工程A～Dについて詳述する。

[0139] （環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマー）

環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーとは、主鎖を形成する原子に環状酸無水物基が化学的に安定な結合（共有結合）をしているエラストマー性ポリマーのことをいい、上記エラストマー性ポリマーと環状酸無水物基を導入しうる化合物とを反応させることにより得られるものである。

環状酸無水物基を導入しうる化合物としては、具体的には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等の環状酸無水物が挙げられる。

[0140] 本発明においては、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーは、通常行われる方法、例えば、上記エラストマー性ポリマーに、通常行われる条件、例えば、加熱下での攪拌等により環状酸無水物をグラフト重合させる方法で製造してもよく、また市販品を用いてもよい。

市販品としては、例えば、LIR－403(クラレ社製)、LIR－410A(クラレ社試作品)などの無水マレイン酸変性イソプレンゴム;LIR－410(クラレ社製)などの変性イソプレンゴム;クライナック110、221、231(ポリサー社製)などのカルボキシ変性ニトリルゴム;CPIB(日石化学社製)、HRPIB(日石化学社ラボ試作品)などのカルボキシ変性ポリブテン;ニュクレル(三井デュポンポリケミカル社製)、ユカロン(三菱化学社製)、タフマーM(例えば、MA8510(三井化学社製))などの無水マレイン酸変性エチレン－プロピレンゴム;タフマーM(例えば、MH7020(三井化学社製))などの無水マレイン酸変性エチレン－ブテンゴム;アドテックスシリーズ(無水マレイン酸変性EVA、無水マレイン酸変性EMA(日本ポリオレフィン社製))、HPRシリーズ(無水マレイン酸変性EEA、無水マレイン酸変性EVA(三井・ジュポンポリオレフィン社製))、ボンドファストシリーズ(無水マレイン酸変性EMA(住友化学社製))、デュミランシリーズ(無水マレイン酸変性EVOH(武田薬品工業社製))、ボンダイン(無水マレイン酸変性EEA(アトフィナ社製))、タフテック(無水マレイン酸変性SEBS、M1943(旭化成社製))、クレイトン(無水マレイン酸変性SEBS、FG1901X(クレイトンポリマー社製))、タフプレン(無水マレイン酸変性SBS、912(旭化成社製))、セプトン(無水マレイン酸変性SEPS(クラレ社製))、レクスパール(無水マレイン酸変性EEA、ET－182G、224M、234M(日本ポリオレフィン社製))、アウローレン(無水マレイン酸変性EEA、200S、250S(日本製紙ケミカル社製))などの無水マレイン酸変性ポリエチレン;アドマー(例えば、QB550、LF128(三井化学社製))などの無水マレイン酸変性ポリプロピレン;等が挙げられる。

[0141] (イミノ基を導入しうる化合物)

イミノ基を導入しうる化合物は、複素環等の環状化合物の一部を構成しないイミノ基と、その他の活性水素基(例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等)とを分子内に有する化合物であれば特に限定されず、その具体例としては、N－メチルアミノエタノー

ル、Ｎ－エチルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－プロピルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－ブチルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－ペンチルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－ヘキシルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－ヘプチルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－オクチルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－ノニルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－デシルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－ウンデシルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－ドデシルアミノエタノール、Ｎ－（２－エチルヘキシル）アミノエタノール、Ｎ－メチルアミノプロパノール、Ｎ－メチルアミノブタノールなどのアルキルアミノアルコール類；Ｎ－フェニルアミノエタノール、Ｎ－トルイルアミノエタノール、Ｎ－フェニルアミノプロパノール、Ｎ－フェニルアミノブタノールなどの芳香族アミノアルコール類；Ｎ－メチルアミノエタンチオール、Ｎ－エチルアミノエタンチオール、Ｎ－ｎ－プロピルアミノエタンチオール、Ｎ－ｎ－ブチルアミノエタンチオール、Ｎ－メチルアミノプロパンチオール、Ｎ－メチルアミノブタンチオールなどのアルキルアミノチオール類；Ｎ－フェニルアミノエタンチオール、Ｎ－トルイルアミノエタンチオール、Ｎ－フェニルアミノプロパンチオール、Ｎ－フェニルアミノブタンチオールなどの芳香族アミノチオール類；Ｎ－メチルエチレンジアミン、Ｎ－エチルエチレンジアミン、Ｎ－ｎ－プロピルエチレンジアミン、Ｎ－メチルプロパンジアミン、Ｎ－エチルプロパンジアミン、Ｎ－メチルブタンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ジエチルエチレンジアミンなどのアルキルジアミン類；Ｎ－フェニルエチレンジアミン、Ｎ－フェニルプロパンジアミン、Ｎ－フェニルブタンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミンなどの芳香族ジアミン類；等が挙げられる。

これらのうち、Ｎ－ｎ－ブチルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－オクチルアミノエタノール、Ｎ－ｎ－ドデシルアミノエタノールであることが好ましい。

[0142] （含窒素複素環を導入しうる化合物）

含窒素複素環を導入しうる化合物としては、上記で例示した含窒素複素環そのものであってもよく、無水マレイン酸等の環状酸無水物基と反応する置換基（例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等）を有する含窒素複素環であってもよい。

[0143] （反応工程Ａ）

上記反応工程Ａは、イミノ基を導入しうる化合物と、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーとを混合し、該化合物と該環状酸無水物基とが化学結合

しうる温度（例えば、60～250℃）で反応（環状酸無水物基を開環）させる工程である。この反応により、得られる熱可塑性エラストマー（A）の側鎖に上記式（2）または（3）で表される構造を含有することになる。

また、イミノ基を導入しうる化合物は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に含有する環状酸無水物基の一部または全量と反応させればよい。一部とは、環状酸無水物基100モル％に対して1モル％以上が好ましく、10モル％以上であるのがより好ましく、30モル％以上であるのが特に好ましい。この範囲であると、高物性（例えば、破断特性）が十分に発現し、耐圧縮永久歪がより向上する。

[0144] （反応工程B）

上記反応工程Bは、含窒素複素環を導入しうる化合物と、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーとを混合し、該化合物と該環状酸無水物基とが化学結合しうる温度（例えば、60～250℃）で反応（環状酸無水物基を開環）させる工程である。この反応により、得られる熱可塑性エラストマー（A）の側鎖に上記式（5）または（6）で表される構造を含有することになる。

また、含窒素複素環を導入しうる化合物は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に含有する環状酸無水物基の一部または全量と反応させればよい。一部とは、環状酸無水物基100モル％に対して1モル％以上が好ましく、50モル％以上であるのがより好ましく、80モル％以上であるのが特に好ましい。この範囲であると、含窒素複素環を導入した効果が発現し、架橋時の引張強度等の機械的強度がより向上する。

[0145] また、上記イミノ基を導入しうる化合物および上記含窒素複素環を導入しうる化合物を共に用いた場合は、上記反応工程Aおよび上記反応工程Bを共に具備することになる。この場合においては、イミノ基を導入しうる化合物および含窒素複素環を導入しうる化合物は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に含有する環状酸無水物基の一部または全量と反応させればよい。環状酸無水物基に対するそれぞれの化合物の反応割合は特に限定されないが、合計して、環状酸無水物基100モル％に対して1モル％以上が好ましく、50モル％以上であるのがより好ましく、80モル％以上であるのが特に好ましい。この範囲であると、リサイクル性を保持しつつ、引張特性、耐圧縮永久歪および架橋時の引張強度がより向上する。

なお、環状酸無水物基に対するそれぞれの化合物の反応割合の比(イミノ基を導入しうる化合物:含窒素複素環を導入しうる化合物)は、1:99～99:1であるのが好ましく、10:90～99:1であるのがより好ましく、20:80～90:10であるのが特に好ましい。

[0146] (反応工程C)

上記反応工程Cは、エラストマー性ポリマーと、環状酸無水物基を導入しうる化合物とを反応させて環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーを製造する工程である。

[0147] (反応工程D)

上記反応工程Dは、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーと、共有結合を生成する化合物とを混合し、該環状酸無水物基と該化合物とが化学結合しうる温度(例えば、60～250℃)で反応(環状酸無水物基を開環)させる工程である。この反応により、得られる熱可塑性エラストマーの側鎖に上記式(22)～(24)で表される構造を含有することになる。

また、共有結合を生成する化合物は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に含有する環状酸無水物基の一部または全量と反応させればよい。一部とは、環状酸無水物基100モル%に対して1モル%以上が好ましく、10モル%以上であるのがより好ましく、30モル%以上であるのが特に好ましい。この範囲であると、高物性(例えば、破断特性)が十分に発現し、耐圧縮永久歪がより向上する。

[0148] このような製造方法は、例えば、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーと、イミノ基を導入しうる化合物および/または含窒素複素環を導入しうる化合物とを、60～250℃下で、ロール、ニーダー、単軸押出し機、二軸押出し機、万能攪拌機等を用いて混合する方法であってもよい。

また、このような製造方法においては、熱可塑性エラストマー(A)の側鎖の各基(構造)、すなわち、未反応の環状酸無水物基、上記式(2)、(3)、(5)、(6)等で表される構造は、NMR、IRスペクトル等の通常用いられる分析手段により確認することができる。

[0149] <熱可塑性ポリマー(B)>

本発明の第2の態様に係る発泡体用組成物に用いられる熱可塑性ポリマー(B)は、熱可塑性であれば特に限定されず、その具体例としては、エチレン－プロピレン共重合体、ポリオレフィン系軟質樹脂、プロピレン－ブテン共重合体、エチレン－オクテンまたはエチレン－ブテン共重合体等が挙げられる。

このような熱可塑性ポリマー(B)としては、具体的には、例えば、エチレン－プロピレン共重合体(タフマーP0775、三井化学社製)、エチレン－プロピレン共重合体(タフマーP0080K、三井化学社製)、ポリオレフィン系軟質樹脂(M142E、出光興産社製)、ポリオレフィン系軟質樹脂(キャタロイシリーズ、サンアロマー社製)、ポリオレフィン系軟質樹脂(ニューコンシリーズ、日本ポリプロ社製)、プロピレン－ブテン共重合体(VESTOPLAST、デグサ社製)、エチレン－オクテンまたはエチレン－ブテン共重合体(エンゲージシリーズ、デュポンダウエラストマージャパン社製)等の市販品を用いることができる。

[0150] 本発明の第2の態様においては、上記熱可塑性ポリマー(B)は、230℃下、2．16kgの荷重で測定したMFR(メルトマスフローレイト)が0．01g／10min以上であるのが好ましく、0．1～100g／10minであるのがより好ましい。

ここで、MFRは、JIS K 7210:1999に規定する「プラスチック－熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト(MFR)の試験方法」に従い測定した値である。

MFRがこの範囲であると、上記熱可塑性エラストマー(A)、上記熱可塑性ポリマー(B)および後述する内部離形剤(C)を含有する熱可塑性エラストマー組成物の粘度調整が容易となり、得られる発泡体用組成物の発泡率の調整が容易となる。

[0151] また、本発明の第2の態様においては、上記熱可塑性ポリマー(B)の含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して1～300質量部であるのが好ましく、10～300質量部であるのがより好ましい。

[0152] 更に、本発明の第2の態様においては、上記熱可塑性エラストマー(A)および上記熱可塑性ポリマー(B)の溶解パラメータ(Sp値)が下記関係式を満たすのが、上記熱可塑性エラストマー(A)および上記熱可塑性ポリマー(B)の相溶性が良好となる理由から好ましい。

[0153] [数2]

$$0.9 < \frac{Sp(A)}{Sp(B)} < 1.1$$

[0154] 式中、Sp(A)は熱可塑性エラストマー(A)の溶解パラメータを表し、Sp(B)は熱可塑性ポリマー(B)の溶解パラメータを表す。

[0155] ＜内部離形剤(C)＞

本発明の第2の態様に係る発泡体用組成物に用いられる内部離形剤(C)は、べたつきを改善する化合物であれば特に限定されず、その具体例としては、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、脂肪酸金属塩、金属化合物等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

このような内部離形剤(C)としては、具体的には、例えば、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩の混合物(ストラクトールHT204、Schill Seilacher社製)等の市販品を用いることができる。

[0156] 本発明の第2の態様においては、上記内部離形剤(C)の含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して0.1～50質量部であるのが好ましく、0.1～20質量部であるのがより好ましい。

[0157] 本発明の第2の態様において、上記熱可塑性エラストマー(A)、上記熱可塑性ポリマー(B)および上記内部離形剤(C)を含有する熱可塑性エラストマー組成物は、120℃下、せん断速度60.8s^{-1}で測定したキャピラリー粘度が3000Pa・s以上であるのが好ましく、5000Pa・s以上であるのがより好ましい。

ここで、キャピラリー粘度は、JIS K 7199:1999に規定する「プラスチック－キャピラリーレオメータによるプラスチックの流れ特性試験方法」に従い測定した値である。

キャピラリー粘度がこの範囲であると、得られる発泡体用組成物の発泡率がより向上し、軽量化およびクッション性が良好となる。

[0158] また、本発明の第2の態様において、上記熱可塑性エラストマー組成物は、上記熱可塑性ポリマー(B)および上記内部離形剤(C)を含有するため、押出し機に投入し、押出した際の押出し肌が良好となる。これは、上記熱可塑性ポリマー(B)による流動性の改善と、上記内部離形剤(C)によるべたつきの改善によるものと考えられる。

[0159] ＜発泡剤(D)＞

本発明の発泡体用組成物に用いられる発泡剤(D)は、材料に混ぜて加熱などによ

り気体を発生させ，生成物（製品）中に泡を生じさせるものであれば特に限定されず、物理発泡剤と化学発泡剤に大別される。

物理発泡剤としては、具体的には、例えば、窒素、空気、二酸化炭素、アンモニア、水、中空ガラスバルーンなどの無機系発泡剤；ペンタン、ジクロルエタン、フロンガスなどの有機系発泡剤が挙げられる。

化学発泡剤としては、例えば、重曹と酸との反応型、炭酸塩等の熱分解型などの無機系発泡剤；イソシアネート化合物等の反応型、アゾ化合物、ヒドラジン誘導体、セミカルバジド化合物、アジ化物、ニトロソ化合物、トリアゾール化合物、テトラゾール化合物および重炭酸塩からなる群より選択される少なくとも一種等の熱分解型などの有機系発泡剤が挙げられる。

より具体的には、熱分解型の有機系化学発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド（ADCA）、ジアゾアミノベンゼン（$C_6H_5N=NHC_6H_5$）、N，N′－ジニトロソペンタメチレンテトラミン（DPT）、4，4′－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）（OBSH）、ヒドラゾジカルボンアミド（HDCA）、バリウムアゾジカルボキシレート（Ba／AC）、炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）、炭酸アンモニウム（$(NH_4)_2CO_3$）、酢酸アルミニウム（$Al(CH_3COO)_3$）等が挙げらる。これらは、永和化成工業社のADCA（商品名：ビニルホール）、DPT（商品名：セルラー）、OBSH（商品名：ネオセルボン）、DPT／ADCA（商品名：エクセラー）、ADCA／OBSH（商品名：スパンセル）、$NaHCO_3$（商品名：セルボン）等の市販品を用いることができる。

[0160] このような発泡剤（D）を上記熱可塑性エラストマー（A）と共に含有させることにより、得られる本発明の発泡体（組成物）の硬度および密度が低下し、軽量化およびクッション性が良好となる。これは、発泡剤を含有させることにより発泡することに基づくものであるが、本発明の発泡体（組成物）は上記熱可塑性エラストマー（A）を用いているため、例えば、動的架橋型熱可塑性エラストマー（TPV）を用いた場合と比べてもその効果は優れている。

具体的には、動的架橋型熱可塑性エラストマー（TPV）では、架橋ゴムが多く存在しているため、高温下（例えば、200℃）でも熱可塑性樹脂のマトリックスの隙間が少なく発泡しづらいのに対し、本発明の発泡体（組成物）では、発泡性が向上し、更に

架橋時の引張強度も向上する。これは、後述するように上記熱可塑性エラストマーが約80～200℃で架橋が外れるために発泡性が良好となり、80℃以下で架橋が形成されるために引張強度が良好となるためである。また、動的架橋型熱可塑性エラストマーはゴム(架橋ゴム)が存在するために発泡させた際に表面の平滑性および光沢性が下がる問題点があるのに対し、本発明の発泡体(組成物)では、架橋ゴムを有していないため、そのような問題点がない。

[0161] また、本発明の発泡体用組成物においては、上記熱可塑性エラストマー(A)に対して添加する発泡剤(D)の含有量は、発泡体用組成物の全体の質量に対して、0．01～10質量%であるのが好ましく、0．1～10質量%であるのがより好ましく、0．5～5質量%であるのが更に好ましく、1～3質量%であるのが特に好ましい。発泡剤の含有量がこの範囲であると、得られる本発明の発泡体の硬度および密度がより良好となり、耐圧縮永久歪がより向上する。

[0162] 本発明の発泡体用組成物は、圧縮永久歪を良好にする観点からスチレン系熱可塑性エラストマーを含有するのが好ましく、補強性と加工性を良好にする観点から充填剤を含有するのが好ましい。

以下に、本発明の発泡体用組成物に所望により含有してもよいスチレン系熱可塑性エラストマーおよび充填剤について詳述する。

[0163] ＜スチレン系熱可塑性エラストマー＞

本発明の発泡体用組成物に所望により含有してもよいスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル化合物および共役ジエンからブロック共重合体として得られる公知のスチレン系熱可塑性エラストマーである。

本発明においては、上記スチレン系熱可塑性エラストマーは、圧縮永久歪をより良好にする観点から、末端に架橋点に相当する芳香族ビニルによるブロック重合部を有し、重量平均分子量が10万以上のものであるのが好ましい。

上記芳香族ビニル化合物としては、具体的には、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、3－メチルスチレン、4－プロピルスチレン等が挙げられ、これらを1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

また、上記共役ジエンとしては、具体的には、例えば、ブタジエン、イソプレンおよ

びこれらの混合物等が挙げられる。

[0164] このようなスチレン系熱可塑性エラストマーを含有することにより、得られる発泡体用組成物は、圧縮永久歪が良好なものとなる。これは、スチレン系熱可塑性エラストマーが非相溶であり、流動性が低く、独立した相を形成し、また、スチレン系熱可塑性エラストマーはオイルとの親和性が高いため、スチレン系熱可塑性エラストマーおよびオイルがスチレン系熱可塑性エラストマーがオイルを吸った状態で、熱可塑性エラストマー(A)の架橋構造中に取り込まれることになるためであると考えられる。

[0165] 本発明においては、上記スチレン系熱可塑性エラストマーの製造方法は特に限定されないが、例えば、上記芳香族ビニル化合物を重合させて得られる重合体(ブロック(A))と、上記共役ジエンを重合させて得られる重合体(ブロック(B))との共重合(ブロック共重合)により得る方法が好適に例示される。

ここで、上記ブロック(A)の数平均分子量は、3000～50000の範囲であるのが好ましい。分子量がこの範囲であると、得られるスチレン系熱可塑性エラストマーの機械的強度が良好となり、該スチレン系熱可塑性エラストマーを用いた本発明の発泡体用組成物を得る際の耐圧縮永久歪が良好となる。

また、上記ブロック(B)の数平均分子量は、10000～200000の範囲であるのが好ましい。分子量がこの範囲であると、得られるスチレン系熱可塑性エラストマーを用いた本発明の発泡体用組成物を得る際の混合溶融時の粘度が良好となり、得られる本発明の発泡体用組成物の混合溶融時の粘度が良好となる。

更に、ブロック共重合体として得られるスチレン系熱可塑性エラストマーは、1個以上のブロック(A)と1個以上のブロック(B)を有するものであり、そのブロック形態は、$A-(B-A)_n$または$(A-B)_m$で示すことができる。このうち、A－B－Aの形態であるのが流動性や機械的物性が良好になる理由から好ましく、A－BとA－B－Aとを併用する形態であってもよい。

[0166] また、本発明においては、上記スチレン系熱可塑性エラストマーは、スチレン含有率が10～60質量%であるのが好ましく、30～50質量%であるのがより好ましい。スチレン含有率がこの範囲であると、本発明の発泡体用組成物を得る際の混合溶融時の粘度が良好となり、得られる本発明の発泡体用組成物の機械的強度および耐圧

縮永久歪がより向上する。

[0167] このようなスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、具体的には、例えば、スチレン－イソプレンブロック共重合体水添物（SEPS：スチレンエチレンプロピレンスチレンブロック共重合体）、スチレンエチレンエチレンプロピレンスチレンブロック共重合体（以下、「SEEPS」という。）、スチレンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体（以下、「SEBS」という。）等が挙げられる。

本発明においては、このようなスチレン系熱可塑性エラストマーとして、セプトン2006（SEPS、クラレ社製）、セプトン4055（SEEPS、クラレ社製）等の市販品を用いることができる。

[0168] 本発明の発泡体用組成物においては、上記スチレン系熱可塑性エラストマーの含有量は、上記熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、1～500質量部であるのが好ましく、30～200質量部であるのがより好ましく、50～150質量部であるのが更に好ましい。スチレン系熱可塑性エラストマーの含有量がこの範囲であると、得られる本発明の発泡体用組成物の機械的強度および耐圧縮永久歪がより向上する。

[0169] ＜充填剤＞

本発明の発泡体用組成物に所望により含有してもよい充填剤としては、カーボンブラックおよび／またはシリカを含有していることが好ましい。該カーボンブラックの種類は、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いることが好ましい。

カーボンブラックの含有量（カーボンブラック単独で用いる場合）は、上記熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、1～200質量部であり、10～100質量部であることが好ましく、20～80質量部であることがより好ましい。

[0170] シリカは、特に限定されず、具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉砕シリカ、溶融シリカ、けいそう土等が挙げられ、その含有量（シリカ単独で用いる場合）は上記熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、1～200質量部であり、10～100質量部であることが好ましく、20～80質量部であることがより好ま

しい。これらのうち、沈降シリカが好ましい。

充填剤としてシリカを用いる場合には、シランカップリング剤を併用できる。シランカップリング剤としては、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Si69)、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(Si75)、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、後述するアミノシラン化合物も用いることができる。

[0171] カーボンブラックおよびシリカを併用する場合の含有量(カーボンブラックおよびシリカの合計量)は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、1～200質量部であり、10～100質量部であることが好ましく、20～80質量部であることがより好ましい。

[0172] カーボンブラックおよびシリカ以外の充填剤としては、具体的には、例えば、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー等が挙げられる。これらの補強剤の含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、10～100質量部であることが好ましく、20～80質量部であることがより好ましい。

[0173] また、本発明の発泡体用組成物に所望により含有してもよい充填剤としては、アミノ基を導入してなる充填剤(以下、単に「アミノ基導入充填剤」という。)を用いるのが好ましい。

上記アミノ基導入充填剤の基体となる充填剤(以下、単に「基体となる充填剤」という場合がある。)としては、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉砕シリカ、溶融シリカ、けいそう土などのシリカ類;カーボンブラック、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー等が挙げられ、アミノ基の導入のしやすさ、導入割合(導入率)の調整等が容易である観点から、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウムであることが好ましく、シリカであることがより好ましい。

[0174] 上記基体となる充填剤に導入されるアミノ基(以下、単に「アミノ基」という場合がある。)は、特に限定されず、その具体例としては、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、複素

環を構成するアミノ基、これらアミノ基の複数の混合アミノ基等が挙げられる。

ここで、本発明において、脂肪族アミン化合物に有するアミノ基を脂肪族アミノ基、芳香族アミン化合物に有する芳香族基に結合したアミノ基を芳香族アミノ基、複素環アミン化合物に有するアミノ基を複素環アミノ基という。

これらのうち、上記熱可塑性エラストマー(A)との相互作用を適度に形成し、該熱可塑性エラストマー中に効果的に分散可能であるという観点から、複素環アミノ基、複素環アミノ基を含む混合アミノ基または脂肪族アミノ基であることが好ましく、複素環アミノ基または脂肪族アミノ基であることが好ましい。

[0175] 上記アミノ基の級数は、特に限定されず、1級(－NH_2)、2級(イミノ基、＞NH)、3級(＞N－)または4級(＞N^+＜)のいずれであってもよい。

上記アミノ基が1級であると、上記熱可塑性エラストマー(A)との相互作用が強くなる傾向があり、組成物を調製する際の条件等によってはゲル化する場合がある。一方、上記アミノ基が3級であると、上記熱可塑性エラストマー(A)との相互作用が弱くなる傾向があり、発泡体用組成物としたときの耐圧縮永久歪等の改善効果が小さい場合がある。

このような観点から、上記アミノ基の級数は、1級または2級であることが好ましく、2級であることがより好ましい。

[0176] すなわち、上記アミノ基としては、複素環アミノ基、複素環アミノ基を含む混合アミノ基または1級もしくは2級の脂肪族アミノ基であることが好ましく、複素環アミノ基または1級もしくは2級の脂肪族アミノ基であることが特に好ましい。

[0177] 上記アミノ基は、上記基体となる充填剤の表面に少なくとも1つ有すればよいが、発泡体用組成物としたときの耐圧縮永久歪等の改善効果に優れる観点から、複数有することが好ましい。

[0178] 上記アミノ基を複数有する場合は、複数のアミノ基のうち少なくとも1つは複素環アミノ基であることが好ましく、更に1級または2級のアミノ基(脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、複素環アミノ基)を有することがより好ましい。

また、上記アミノ基は、組成物に要求される物性に応じてアミノ基の種類および級数を任意に調整できる。

[0179] 上記アミノ基導入充填剤は、上記基体となる充填剤に、上記アミノ基を導入して得られる。

上記アミノ基を導入する方法は、特に限定されず、その具体例としては、一般的に各種充填剤、補強剤等に用いられる表面処理法(例えば、表面改質法、表面被覆法等)が挙げられる。好ましい方法としては、上記基体となる充填剤と反応可能な官能基およびアミノ基を有する化合物を該充填剤に反応させる方法(表面改質法)、アミノ基を有するポリマーで上記基体となる充填剤の表面をコーティングする方法(表面被覆法)、または、充填剤の合成過程においてアミノ基を有する化合物等を反応させる方法等が挙げられる。

[0180] 上記アミノ基導入充填剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の発泡体(組成物)が用いられる用途、本発明の発泡体(組成物)に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

上記アミノ基導入充填剤の含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、1～200質量部であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることが特に好ましい。

[0181] 本発明の発泡体用組成物は、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、上記熱可塑性エラストマー(A)および上記熱可塑性ポリマー(B)以外のポリマー、上記アミノ基導入充填剤以外のアミノ基含有化合物、金属元素を含む化合物(以下、単に「金属塩」という。)、無水マレイン酸変性ポリマー、老化防止剤、酸化防止剤、顔料(染料)、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤(レベリング剤を含む)、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤、フィラーなどの各種添加剤等を含有することができる。

[0182] 上記添加剤等は、一般に用いられるものを使用することができ、以下に具体的に、その一部を例示するが、これら例示したものに限られない。

上記熱可塑性エラストマー(A)および上記熱可塑性ポリマー(B)以外のポリマーとしては、上記した理由と同様にガラス転移温度が25℃以下のポリマーが好ましい。具体的には、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、1，2－ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル－ブタジエンゴ

ム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン－プロピレン－ジエンゴム(EPDM)、エチレン－プロピレンゴム(EPM)、エチレン－アクリルゴム(AEM)、エチレン－ブテンゴム(EBM)、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー(例えば、SBS、SIS、SEBS等)、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマー、ポリアミド系エラストマー性ポリマー等が挙げられ、特にIIR、EPM、EBMの不飽和結合を有さないポリマーまたは不飽和結合の少ないポリマー(例えば、EPDM)が好ましい。また、水素結合可能な部位を有するポリマーも好ましく、例えば、ポリエステル、ポリラクトン、ポリアミド等が挙げられる。

また、本発明の発泡体用組成物において、上記熱可塑性エラストマー(A)以外のポリマーは、1種または2種以上を含有させてもよく、該ポリマーの含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、0．1～100質量部であることが好ましく、1～50質量部であることがより好ましい。

[0183] 上記アミノ基導入充填剤以外のアミノ基含有化合物について説明する。

上記アミノ基含有化合物中のアミノ基は、上記アミノ基導入充填剤において説明したものと基本的に同様であり、また、該アミノ基の含有数は1個以上であれば特に限定されず、2個以上であることが上記熱可塑性エラストマー(A)と2以上の架橋結合を形成することができ、物性の改善効果に優れるため好ましい。

[0184] 上記アミノ基含有化合物中のアミノ基の級数は特に制限されず、上記アミノ基導入充填剤におけるアミノ基と同様、1級(－NH_2)、2級(イミノ基、＞NH)、3級(＞N－)または4級(＞N^+＜)のいずれであってもよく、本発明の発泡体(組成物)に要求されるリサイクル性、耐圧縮永久歪、機械的強度および硬度等の物性に応じて任意に選択できる。2級アミノ基を選択すると機械的強度に優れる傾向があり、3級アミノ基を選択するとリサイクル性に優れる傾向がある。特に、2級アミノ基を2つ有すると、得られる本発明の発泡体(組成物)のリサイクル性と耐圧縮永久歪に優れ、かつ両物性のバランスにも優れるため好ましい。

また、上記アミノ基含有化合物が、2個以上のアミノ基を含有する場合においては、該アミノ基含有化合物中における1級アミノ基数が2個以下となるようにすることが好

ましく、1個以下とすることがより好ましい。1級アミノ基を3個以上有すると、該アミノ基および上記熱可塑性エラストマー(A)中の官能基(特に、カルボニル含有基であるカルボキシ基)によって形成される(架橋)結合が強固になり、優れたリサイクル性を損なう場合がある。

[0185] つまり、上記熱可塑性エラストマー(A)中の官能基と上記アミノ基含有化合物中のアミノ基との結合力等を勘案してアミノ基の級数、数およびアミノ基含有化合物の構造を適宜調整、選択することができる。

[0186] このようなアミノ基含有化合物としては、具体的には、N, N′ －ジメチルエチレンジアミン、N, N′ －ジエチルエチレンジアミン、N, N′ －ジイソプロピルエチレンジアミン、N, N′ －ジメチル－1, 3－プロパンジアミン、N, N′ －ジエチル－1, 3－プロパンジアミン、N, N′ －ジイソプロピル－1, 3－プロパンジアミン、N, N′ －ジメチル－1, 6－ヘキサンジアミン、N, N′ －ジエチル－1, 6－ヘキサンジアミン、N, N′ , N′ ′ －トリメチルビス(ヘキサメチレン)トリアミンなどの2級の脂肪族ジアミン;テトラメチル－1, 6－ヘキサンジアミンなどの3級の脂肪族ジアミン;アミノトリアゾール、アミノピリジンなどの芳香族1級アミンと複素環状アミンとを含むポリアミン;ドデシルアミンなどの直鎖アルキルモノアミン;ジピリジルなどの3級複素環状ジアミン;等が、耐圧縮永久歪、機械的強度等の改善効果が高い理由から好適に例示される。

これらのうち、2級の脂肪族ジアミン、芳香族1級アミンと複素環状アミンを含むポリアミンまたは3級複素環状ジアミンがより好ましい。

[0187] これらの例示以外にも、上記アミノ基含有化合物としては、アミノ基を有する高分子化合物を用いることができる。

[0188] アミノ基を有する高分子化合物は、特に限定されず、その具体例としては、ポリアミド、ポリウレタン、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアミノスチレン、アミノ基含有ポリシロキサン等のポリマー、または、各種ポリマーをアミノ基を持つ化合物で変性したポリマー等が挙げられる。

これらのポリマーの平均分子量、分子量分布、粘度等の物性は、特に限定されず、本発明の発泡体(組成物)が用いられる用途、本発明の発泡体(組成物)に要求され

る物性等に応じて任意の物性とすることができる。

[0189] また、アミノ基を有する高分子化合物は、アミノ基を有する縮合性または重合性の化合物(モノマー)を重合(重付加、重縮合)させたポリマーであることが好ましく、加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物の単独縮合体または該シリル化合物とアミノ基を有さないシリル化合物との共縮合体であるアミノ基を有するポリシロキサンであることが、入手が容易で製造しやすく、分子量の調整、アミノ基の導入率の調整等が容易であるためより好ましい。

[0190] 加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物は、特に限定されず、例えば、アミノシラン化合物が挙げられ、具体的には、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4－アミノ－3,3－ジメチルブチルトリメトキシシラン(以上、日本ユニカー社製)などの脂肪族1級アミノ基を有するアミノシラン化合物;N,N－ビス[(3－トリメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N－ビス[(3－トリエトキシシリル)プロピル]アミン、N,N－ビス[(3－トリプロポキシシリル)プロピル]アミン(以上、日本ユニカー社製)、3－(n－ブチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(Dynasilane1189(デグサヒュルス社製))、N－エチル－アミノイソブチルトリメトキシシラン(Silquest A－Link 15 silane、OSiスペシャリティーズ社製)などの脂肪族2級アミノ基を有するアミノシラン化合物;N－β(アミノエチル)γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N－β(アミノエチル)γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－β(アミノエチル)γ－アミノプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー社製)などの脂肪族1級および2級アミノ基を有するアミノシラン化合物;N－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー社製)などの芳香族2級アミノ基を有するアミノシラン化合物;イミダゾールトリメトキシシラン(ジャパンエナジー社製)、アミノトリアゾールとエポキシシラン化合物またはイソシアネートシラン化合物等とを触媒の存在下または非存在下、室温以上の温度で反応させて得られるトリアゾールシランなどの複素環アミノ基を有するアミノシラン化合物;等が挙げられる。

これらのうち、耐圧縮永久歪等の物性の改善効果が高い観点から、上記した、脂肪族1級アミノ基を有するアミノシラン化合物、脂肪族2級アミノ基を有するアミノシラン

化合物および脂肪族1級および2級アミノ基を有するアミノシラン化合物のアミノアルキルシラン化合物であることが好ましい。

[0191] アミノ基を有さないシリル化合物は、加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物と異なる化合物であってアミノ基を含まない化合物であれば、特に限定されず、その具体例としては、アルコキシシラン化合物、ハロゲン化シラン化合物等が挙げられる。これらのうち、入手が容易で取り扱いやすく、得られる共縮合体の物性に優れる観点から、アルコキシシラン化合物が好ましい。

アルコキシシラン化合物としては、具体的には、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

ハロゲン化シラン化合物としては、具体的には、例えば、テトラクロロシラン、ビニルトリフルオロシラン等が挙げられる。

これらのうち、安価で取扱い等が安全である観点から、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランが好ましい。

[0192] 加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物およびアミノ基を有さないシリル化合物は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0193] このようなアミノ基を有する高分子化合物は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の発泡体(組成物)が用いられる用途、本発明の発泡体(組成物)に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

[0194] また、アミノ基を有する高分子化合物の含有量は、上記アミノ基含有化合物と同様、本上記熱可塑性エラストマー(A)の側鎖に対する該化合物中の窒素原子数(当量)で規定することもできるが、該高分子化合物の構造、分子量等により該熱可塑性エラストマー(A)との相互作用を有効に形成できないアミノ基が存在する場合がある。

そのため、アミノ基を有する高分子化合物の含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、1～200質量部であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが特に好ましい。

[0195] 上記金属塩は、金属元素を少なくとも1つ含む化合物であれば特に限定されず、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlからなる群から選択される1種以上の金属元素を含む化合物であることが好ましい。

上記金属塩としては、具体的には、例えば、これらの1種以上の金属元素を含むギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、(メタ)アクリル酸塩等の不飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド(炭素数1～12のアルコールとの反応物)、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体等が挙げられる。

ここで、「ジケトンとの錯体」とは、例えば、1，3－ジケトン(例えば、アセチルアセトン)等が金属原子に配位した錯体をいう。

[0196] これらのうち、得られる本発明の発泡体(組成物)の耐圧縮永久歪がより改善される観点から、金属元素としてはTi、Al、Znが好ましく、金属塩としてはこれらの酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド(炭素数1～12のアルコールとの反応物)、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体が好ましく、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド(炭素数1～12のアルコールとの反応物)、ジケトンとの錯体が特に好ましい。

[0197] 上記金属塩は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の発泡体(組成物)が用いられる用途、本発明の発泡体(組成物)に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

[0198] 上記金属塩の含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)に含有するカルボニル基に対して、0．05～3．0当量であることが好ましく、0．1～2．0当量であることがより好ましく、0．2～1．0当量であることが特に好ましい。上記金属塩の含有量がこの範囲であると、得られる本発明の発泡体(組成物)の耐圧縮永久歪、機械的強度および硬度等の物性が改善されるため好ましい。

[0199] また、上記金属塩は、その金属のとりうるすべての水酸化物、金属アルコキシド、または、カルボン酸塩等を用いることができる。例えば、水酸化物を例にとると、金属が鉄の場合は、$Fe(OH)_2$、$Fe(OH)_3$をそれぞれ単独で用いても、混合して用いてもよい。

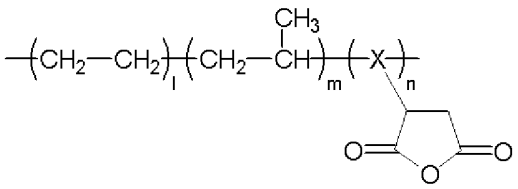
更に、上記金属塩は、上述したように、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlからなる群から選択される1種以上の金属元素を含む化合物であることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲でこれら以外の金属元素を含有してもよい。これら以外の金属元素の含有率は、特に限定されないが、例えば、上記金属塩中の全金属元素に対して、1～50モル%であることが好ましい。

[0200] 上記無水マレイン酸変性ポリマーは、上記エラストマー性ポリマーを無水マレイン酸で変性して得られるポリマーのことであり、該無水マレイン酸変性ポリマーの側鎖は、無水マレイン酸残基および含窒素複素環以外の官能基を有していてもよいが、無水マレイン酸残基のみを有していることが好ましい。

[0201] 上記無水マレイン酸残基は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖または末端に導入(変性)され、該エラストマー性ポリマーの主鎖に導入されることはない。また、上記無水マレイン酸残基は、環状酸無水物基であり、環状酸無水物基(部分)が開環することもない。

したがって、上記無水マレイン酸変性熱可塑性ポリマーとしては、例えば、下記式(41)のように、無水マレイン酸のエチレン性不飽和結合部分がエラストマー性ポリマーと反応して得られる、側鎖に環状酸無水物基を有し含窒素複素環を有しない熱可塑性のエラストマーが挙げられ、その具体例としては、上記した環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーで例示したものが挙げられる。

[0202] [化26]



(41)

(式中、Xはエチレン残基またはプロピレン残基であり、l、mおよびnはそれぞれ独立に0．1～80の数を表す。)

[0203] 無水マレイン酸変性量は、優れたリサイクル性を損なわず、耐圧縮永久歪を改善できる観点から、上記エラストマー性ポリマーの主鎖部分100モル%に対して、好ましくは0．1～50モル%であり、より好ましくは0．3～30モル%であり、特に好ましくは0．5～10モル%である。

[0204] 上記無水マレイン酸変性ポリマーは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の発泡体(組成物)が用いられる用途、本発明の発泡体(組成物)に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

[0205] 上記無水マレイン酸変性ポリマーの含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましい。上記無水マレイン酸変性ポリマーの含有量がこの範囲であると、得られる本発明の発泡体(組成物)の加工性および機械的強度が改善されるため好ましい。

なお、本発明の熱可塑性エラストマー(A)の製造時、具体的には、上記反応工程AまたはBにおいて、未反応物として環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーが残存する場合は、残存するカルボニル含有基変性エラストマーを除去せずに、そのまま本発明の発泡体(組成物)に含有させることもできる。

[0206] 老化防止剤としては、具体的には、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、具体的には、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられる。

顔料としては、具体的には、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられる。

[0207] 可塑剤としては、具体的には、例えば、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クエン酸等の誘導体をはじめ、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ系等が挙げられる。

揺変性付与剤としては、具体的には、例えば、ベントン、無水ケイ酸、ケイ酸誘導体、尿素誘導体等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、具体的には、例えば、2－ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系等が挙げられる。

難燃剤としては、具体的には、例えば、TCP等のリン系、塩素化パラフィン、パークロルペンタシクロデカン等のハロゲン系、酸化アンチモン等のアンチモン系、水酸化

アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。

[0208] 溶剤としては、具体的には、例えば、ヘキサン、トルエンなどの炭化水素系;テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素系;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系;ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系;酢酸エチルなどのエステル系;等が挙げられる。

界面活性剤(レベリング剤)としては、具体的には、例えば、ポリブチルアクリレート、ポリジメチルシロキサン、変性シリコーン化合物、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

脱水剤としては、具体的には、例えば、ビニルシラン等が挙げられる。

[0209] 防錆剤としては、具体的には、例えば、ジンクホスフェート、タンニン酸誘導体、リン酸エステル、塩基性スルホン酸塩、各種防錆顔料等が挙げられる。

接着付与剤としては、具体的には、例えば、公知のシランカップリング剤、アルコキシシリル基を有するシラン化合物、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等が挙げられる。より具体的には、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2－メトキシエトキシ)シラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

帯電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

[0210] 可塑剤の含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、0．1～100質量部であることが好ましく、1～80質量部であることがより好ましく、1～50質量部であることが更に好ましく、1～30質量部であることが特に好ましい。その他の添加剤の含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、0．1～50質量部であることが好ましく、1～30質量部であることがより好ましく、1～10質量部であることが更に好ましく、1～5質量部であることが特に好ましい。

[0211] 上記熱可塑性エラストマー(A)は自己架橋できるものもあるが、本発明の目的を損わない範囲で加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤、加硫遅延剤等を併用することもできる。

加硫剤としては、イオウ系、有機過酸化物系、金属酸化物系、フェノール樹脂、キノ

ンジオキシム等の加硫剤が挙げられる。

イオウ系加硫剤としては、具体的には、例えば、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

有機過酸化物系の加硫剤としては、具体的には、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、t－ブチルヒドロパーオキサイド、2，4－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、2，5－ジメチル－2，5－ジ(t－ブチルパーオキシ)ヘキサン、2，5－ジメチルヘキサン－2，5－ジ(パーオキシルベンゾエート)等が挙げられる。

その他として、酸化マグネシウム、リサージ(酸化鉛)、p－キノンジオキシム、テトラクロロ－p－ベンゾキノン、p－ジベンゾイルキノンジオキシム、ポリ－p－ジニトロソベンゼン、メチレンジアニリン等が挙げられる。

[0212] 加硫助剤としては、具体的には、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、アミン類;アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸などの脂肪酸;アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛などの脂肪酸亜鉛;等が挙げられる。

加硫促進剤としては、具体的には、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)等のチウラム系;ヘキサメチレンテトラミンなどのアルデヒド・アンモニア系;ジフェニルグアニジン等のグアニジン系;2－メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド(DM)などのチアゾール系;N－シクロヘキシル－2－ベンゾチアジルスルフェンアミド、N－t－ブチル－2－ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系;等が挙げられる。更にアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

加硫遅延剤としては、具体的には、例えば、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸などの有機酸;N－ニトロソージフェニルアミン、N－ニトロソーフェニル－β－ナフチルアミン、N－ニトロソートリメチル－ジヒドロキノリンの重合体などのニトロソ化合物;トリクロルメラニンなどのハロゲン化物;2－メルカプトベンツイミダゾール;N－(シクロヘキシルチオ)フタルイミド(サントガードPVI);等が挙げられる。

これら加硫剤等の含有量は、上記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、

0．1～20質量部であることが好ましく、1～10質量部であることがより好ましい。

[0213] 本発明の発泡体用組成物を（加硫剤により）永久架橋させる場合の硬化条件は、配合する各種成分等に応じて適宜選択することができ、特に制限されない。例えば、130～200℃の温度で、5～60分で硬化させる硬化条件が好ましい。

[0214] 本発明の発泡体用組成物は、約80～200℃に加熱することにより三次元の架橋結合（架橋構造）が解離して軟化し、流動性が付与される。分子間または分子内で形成されている側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。

軟化し、流動性が付与された本発明の発泡体用組成物を約80℃以下に放置すると、解離した三次元の架橋結合（架橋構造）が再び結合して硬化する。この繰り返しにより、本発明の発泡体用組成物はリサイクル性が発現する。

[0215] このような本発明の発泡体用組成物は、180℃以下の温度で混練することが可能であるのが好ましい。180℃以下の温度で混練することが可能であると、上記で例示した従来公知の発泡剤（特に、有機系化学発泡剤）が180℃超の温度で発泡させるものである観点から好ましい。なお、180℃以下の温度で発泡させる発泡剤を用いる場合には、その発泡温度以下の温度で混練する必要がある。

[0216] 本発明の発泡体（組成物）の製造方法は特に限定されず、例えば、上記熱可塑性エラストマー（A）と上記発泡剤と必要に応じて含有してもよい各種添加剤等とを、ロール、ニーダー、単軸押出し機、二軸押出し機、万能かくはん機等を用いて混合し、混練後に添加した発泡剤の発泡温度以上の温度で加熱（例えば、熱プレス等）することにより製造する方法；単軸押出し機、二軸押出し機等を用いて混合し、押出し時に発砲させる方法；等が挙げられる。

具体的には、後述する実施例にも示すように、160～180℃で数分間混練し、その後モールドにて200℃程度で数分～数十分間熱プレスを行い、更に室温に戻すために冷プレスを行うことによって製造する方法が好適に例示される。特に、上記熱可塑性ポリマー（B）および内部離形剤（C）を含有する本発明の第2の態様に係る発泡体用組成物については、後述する実施例にも示すように、押出し機フィーダーのダイス手前の樹脂圧を高く（例えば、5MPa以上）し、押出し時に発泡させて発泡体を製造する方法が挙げられる。

[0217] 本発明の発泡体(組成物)は、発泡性に優れるため硬度および密度が低く、更に上記熱可塑性エラストマー(A)を用いるため耐圧縮永久歪も良好となるという特性を活かして、キャップ材やパッキン材として好適に用いられる。

実施例

[0218] 次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)

まず、180℃に設定したニーダーに、無水マレイン酸変性エチレン－プロピレン共重合体(TX－1215、三井化学社製、以下「マレイン化EPM1」と略す。)100g(無水マレイン酸骨格10．2mmol)と、エチレン－プロピレン共重合体(タフマーP(0180)、三井化学社製、以下「EPM1」と略す。)100gとを投入して4分間素練りした後、N－n－オクチルアミノエタノール(ナイミーンC－201、日本油脂社製)を0．64g投入して7分間混練し、更に4H－3－アミノ－1，2，4－トリアゾール(ATA、日本カーバイド社製)を0．72g投入して5分間混練した後に、内容物(ゴム)を放出した。その後、放出したゴムを再度ニーダーに投入して5分間混練することで熱可塑性エラストマー1を調製した。

次に、ニーダー中に、アゾジカルボンアミド(AZ VI－8、大塚化学社製)を2g添加し、調製した熱可塑性エラストマー1と共に160℃で5分間混練して熱可塑性エラストマー組成物1を調製した。

調製した熱可塑性エラストマー組成物1を、発泡率が1．5倍になるようにモールドに入れ、200℃10分間熱プレスを行い、その後、冷プレス(周囲を水で冷却した状態でのプレス)を7分間行うことで、発泡体1を調製した。

[0219] (比較例1)

実施例1で調整した熱可塑性エラストマー1を200℃で10分間熱プレス成形した成形体1を用いた。

[0220] (比較例2)

熱可塑性エラストマー1の代わりに、動的架橋型熱可塑性エラストマー(サントプレン121－68W228(発泡グレード)、エーイーエスジャパン社製)200gを用いた以外

は、実施例1と同様の方法により発泡体2を調製した。

[0221] ＜比重＞

調製した成形体1、発泡体1および発泡体2の比重(g／cm^3)を測定した。その結果を下記表1に示す。

[0222] ＜JIS－A硬度＞

調製した成形体1、発泡体1および発泡体2を用いて、厚さ2cm×縦15cm×横15cmの平板サンプルを作製した。それぞれについて、得られた平板サンプルを3枚重ね、200℃で20分間熱プレスし、JIS K6253に準拠して、JIS－A硬度を測定した。その結果を下記表1に示す。

[0223] ＜引張特性＞

調製した成形体1、発泡体1および発泡体2を用いて、2mm厚のシートを作製した。

このシートから3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度500mm／分での引張試験をJIS K6251に準拠して行い、100%モジュラス(M_{100})[MPa]破断強度(T_B)[MPa]、および、破断伸び(E_B)[%]を室温にて測定した。その結果を下記表1に示す。

[0224] ＜発泡性＞

(1)発泡セル状態

調製した発泡体1および発泡体2の発泡セルの状態を目視により確認することで、発泡性の評価を行った。その結果を下記表1に示す。

(2)発泡体表面

調製した発泡体1および発泡体2の表面状態を目視により確認することで、発泡性の評価を行った。その結果を下記表1に示す。

[0225] ＜圧縮永久歪み(C－Set)＞

調製した成形体1、発泡体1および発泡体2を用いて、厚さ2mmのシートを作製し、該シートを7枚重ね合わせて200℃で20分間熱プレスし、円筒状のサンプル(直径29×厚さ12．5mm)を作製した。

この円筒状サンプルを、専用治具で25%圧縮し、70℃で22時間放置した後の圧

縮永久歪みをJIS K6262に準じて測定した。

[0226] [表1]

表１

	実施例１	比較例１	比較例２
マレイン化ＥＰＭ１	100	100	－
ＥＰＭ１	100	100	－
ナイミーンＣ－２０１	0.64	0.64	－
ＡＴＡ	0.72	0.72	－
サントプレン	－	－	200
アゾジカルボンアミド	2	0	2
混練時間	160℃、5分	－	160℃、5分
熱プレス	200℃、10分	－	200℃、10分
冷プレス	7分	－	7分
発泡率	1.5倍	－	1.5倍
比重（ｇ／ｃｍ^3）	0.44	0.89	0.45
ＪＩＳ－Ａ硬度	38	68	39
引張特性			
M_{100}（ＭＰａ）	0.66	1.8	0.04
T_B（ＭＰａ）	0.97	3.2	0.04
E_B（％）	406	614	80
発泡性			
発泡セル状態	均一	－	不均一
発泡体表面	良好	－	不良
圧縮永久歪（％）	43	58	48

[0227] 上記表1から明らかなように、実施例1で得られた発泡体は、発泡剤を含まない比較例1と比べて比重、硬度が良好に低減していることが分かり、また、動的架橋型熱可塑性エラストマーを用いた比較例2に比べて、引張特性、発泡性および耐圧縮永久歪がいずれについても優れることが分かった。

[0228] （実施例2～7、参考例1および2）

下記表2に示す質量部の熱可塑性エラストマー（A）、熱可塑性ポリマー（B）および内部離形剤（C）ならびにスチレン系熱可塑性エラストマー、充填剤、パラフィンオイル、フェノール系老化防止剤、Ｎ－ｎ－オクチルアミノエタノール（ナイミーンＣ－201、日本油脂社製）および4Ｈ－３－アミノ－１，２，４－トリアゾール（ＡＴＡ、日本カーバイド社製）を配合した熱可塑性エラストマー組成物と、下記表2に示す質量％の発泡剤（Ｄ）とを、押出し機フィーダー（型番：ＰＥＸ－２５－２８、形式：シングルスクリュー、スクリュー直径：25mm、Ｌ／Ｄ＝28、ダイス径：1mm、製造元：プラ技研社製）に投入し、所定のシリンダー温度設定（Ｃ1：140℃、Ｃ2：160℃、Ｃ3：100℃、Ｃ4：100℃、アダプター：100℃、ダイス：100℃）下、下記表2に示すダイス手前の樹脂圧で

押出し発泡させ、発泡体を調製した。

[0229] 配合した熱可塑性ポリマー(B)のMFR、熱可塑性エラストマー組成物のキャピラリー粘度および得られた発泡体の発泡倍率および外観を以下に示す方法により測定した。その結果を下記表2に示す。

[0230] ＜MFR(メルトマスフローレイト)＞

熱可塑性ポリマー(B)のMFRは、230℃下、2．16kgの荷重で、IS K 7210:1999に規定する「プラスチック－熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト(MFR)の試験方法」に従い測定した。

[0231] ＜キャピラリー粘度＞

熱可塑性エラストマー組成物のキャピラリー粘度は、20℃下、せん断速度60．8s^{-1}で、JIS K 7199:1999に規定する「プラスチック－キャピラリーレオメータによるプラスチックの流れ特性試験方法」に従い測定した。

[0232] ＜発泡体の発泡倍率＞

押出し発泡により得られた発泡体の発泡倍率は、比重測定し、発泡前の比重との比較計算により算出した。

[0233] ＜発泡体の外観＞

押出し発泡により得られた発泡体の外観を目視および手触りにより確認し、表面がざらつくものを「×」と評価し、表面が少しざらつくものを「△」と評価し、表面にざらつきがないものを「○」と評価し、表面に光沢があるものを「◎」と評価した。「△」以上の評価が得られれば発泡体として実用的である。

[0234] [表2]

表2

	MFR (g/10min)	参考例1	実施例2	参考例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
熱可塑性エラストマー（A1）		100	100	100	100	100	100	100	100
熱可塑性ポリマー（B1）	0.6	100	100						
熱可塑性ポリマー（B2）	10			100	100		100	100	100
熱可塑性ポリマー（B3）	40					100			
内部離形剤（C1）			5		5	5	5	5	5
スチレン系熱可塑性エラストマー		50	50	50	50	50	50	50	50
充填剤		20	20	20	20	20	20	20	20
パラフィンオイル		100	100	100	100	100	100	100	100
フェノール系老化防止剤		1	1	1	1	1	1	1	1
ATA		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
ナイミーンC－201		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
キャピラリー粘度（Pa・s）		10800	10000	7200	6800	2100	6800	6800	6800
発泡剤（質量%）		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	2.6	5.3
ダイス手前の樹脂圧（MPa）		4.2	11.7	4.5	9.5	6.9	3.1	10.7	11.2
発泡体の発泡倍率（倍）		1.2	2.0	1.3	2.5	1.8	1.4	3.1	3.5
発泡体の外観		×	◎	×	◎	○	△	◎	◎

[0235] 上記表2の各成分の詳細は以下のとおりである。

・熱可塑性エラストマー(A1):マレイン化EPM1

・熱可塑性ポリマー(B1):エチレン－プロピレン共重合体(タフマーP0775、三井化学社製)

・熱可塑性ポリマー(B2):ポリオレフィン系軟質樹脂(M142E、出光興産社製)

・熱可塑性ポリマー(B3):エチレン－プロピレン共重合体(タフマーP0080K、三井化学社製)

・内部離形剤(C1):脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩の混合物(ストラクトールHT204、Schill Seilacher社製)

・スチレン系熱可塑性エラストマー:セプトン4077(SEEPS)、スチレン含有率30質量%、クラレ社製

・充填剤:軽質炭酸カルシウム、丸尾カルシウム社製

・パラフィンオイル:PW－100、出光興産社製

・フェノール系老化防止剤:ペンタエリスリチル・テトラキス[3－(3,5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル)プロピオネート](イルガノックス1010、チバスペシャルティ・ケミカルズ社製)

・ATA:4H－3－アミノ－1,2,4－トリアゾール、日本カーバイド社製

・ナイミーンC－201:N－n－オクチルアミノエタノール、日本油脂社製

・発泡剤:OBSH(ネオセルボン、永和化成工業社製)

[0236] 上記表2から明らかなように、押出し発泡によって実施例2～7で得られた発泡体は、内部離形剤(C)を発泡剤を含まない参考例1および2で得られる発泡体と比較すると、外観および発泡倍率に優れていることが分かった。また、実施例5で得られる発泡体と他の実施例とを比較すると、押出し機フィーダーのダイス手前の樹脂圧を高くすることで、得られる発泡体の外観が良好になることが分かった。

産業上の利用可能性

[0237] 以上で説明したように、本発明によれば、硬度および密度が低下でき、耐圧縮永久歪に優れる発泡体およびその発泡体を作製する発泡体用組成物を提供することができるため有用である。

請求の範囲

[1] イミノ基、含窒素複素環および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つとカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー(A)と、発泡剤(D)とを含有する発泡体用組成物。

[2] イミノ基、含窒素複素環および共有結合性架橋部位からなる群より選択される少なくとも1つとカルボニル含有基とを含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー(A)ならびに熱可塑性ポリマー(B)および内部離形剤(C)を含有する熱可塑性エラストマー組成物と、発泡剤(D)とを含有する発泡体用組成物。

[3] 前記熱可塑性ポリマー(B)が、230℃下、2.16kgの荷重で測定したMFR(メルトマスフローレイト)が0.01g／10min以上である請求項2に記載の発泡体用組成物。

[4] 前記熱可塑性ポリマー(B)の含有量が、前記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して1～300質量部である請求項2または3に記載の発泡体用組成物。

[5] 前記熱可塑性エラストマー(A)および前記熱可塑性ポリマー(B)の溶解パラメータ(Sp値)が下記関係式を満たす請求項2～4のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[数1]

$$0.9 < \frac{Sp(A)}{Sp(B)} < 1.1$$

(式中、Sp(A)は熱可塑性エラストマー(A)の溶解パラメータを表し、Sp(B)は熱可塑性ポリマー(B)の溶解パラメータを表す。)

[6] 前記内部離形剤(C)が、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、脂肪酸金属塩および金属化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項2～5のいずれかに記載の発泡体用組成物。

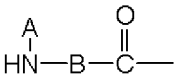
[7] 前記内部離形剤(C)の含有量が、前記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して0.1～50質量部である請求項2～6のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[8] 前記熱可塑性エラストマー組成物が、120℃下、せん断速度60.8s^{-1}で測定したキャピラリー粘度が3000Pa・s以上である請求項2～7のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[9] 前記熱可塑性エラストマー(A)の側鎖が、下記式(1)で表される構造を含有する請

求項1～8のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[化1]

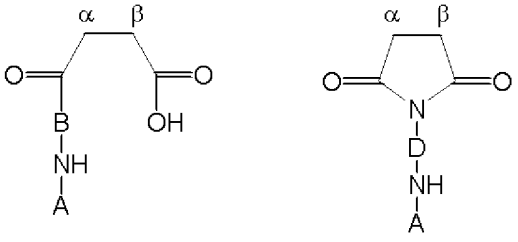


(1)

(式中、Aは炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、Bは単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。）

[10] 前記式(1)で表される構造を含有する側鎖が、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(2)または(3)で表される構造を含有する請求項9に記載の発泡体用組成物。

[化2]

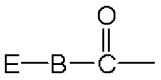


(2) (3)

(式中、Aは炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。）

[11] 前記熱可塑性エラストマー(A)の側鎖が、下記式(4)で表される構造を含有する請求項1～8のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[化3]

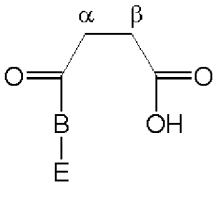


(4)

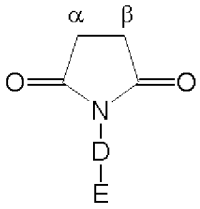
(式中、Eは含窒素複素環であり、Bは単結合;酸素原子、アミノ基NR′（R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。）

[12] 前記式(4)で表される構造を含有する側鎖が、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(5)または(6)で表される構造を含有する請求項11に記載の発泡体用組成物。

[化4]



(5)



(6)

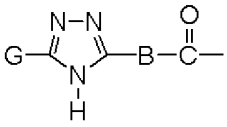
(式中、Eは含窒素複素環であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′ (R′ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

[13] 前記含窒素複素環が、5または6員環である請求項1～8、11および12のいずれかに記載の発泡体用組成物。

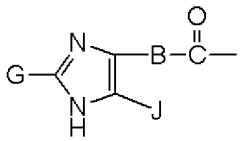
[14] 前記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、チアゾール環、イミダゾール環またはヒダントイン環である請求項13に記載の発泡体用組成物。

[15] 前記式(4)で表される構造を含有する側鎖が、下記式(7)、下記式(8)もしくは(9)、または下記式(10)で表される構造を含有する請求項11に記載の発泡体用組成物。

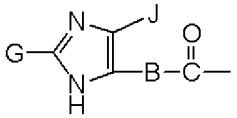
[化5]



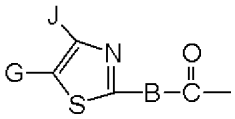
(7)



(8)



(9)



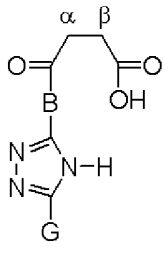
(10)

(式中、Bは単結合;酸素原子、アミノ基NR′ (R′ は水素原子または炭素数1～10

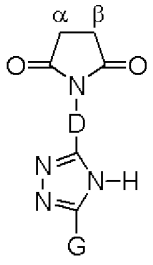
のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、GおよびJはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基である。)

[16] 前記式(4)で表される構造を含有する側鎖が、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(11)もしくは(12)、下記式(13)～(16)のいずれか、または下記式(17)もしくは(18)で表される構造を含有する請求項15に記載の発泡体用組成物。

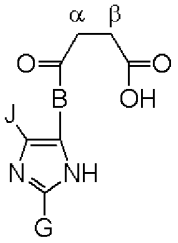
[化6]



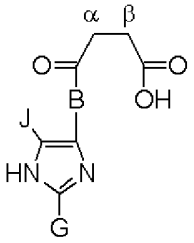
(11)



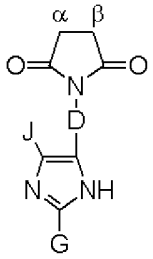
(12)



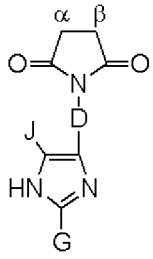
(13)



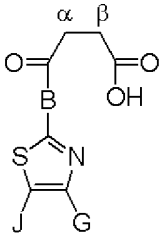
(14)



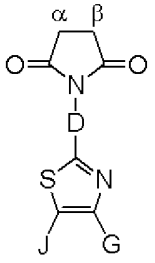
(15)



(16)



(17)



(18)

(式中、BおよびDはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′(R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、GおよびJはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のア

リール基である。)

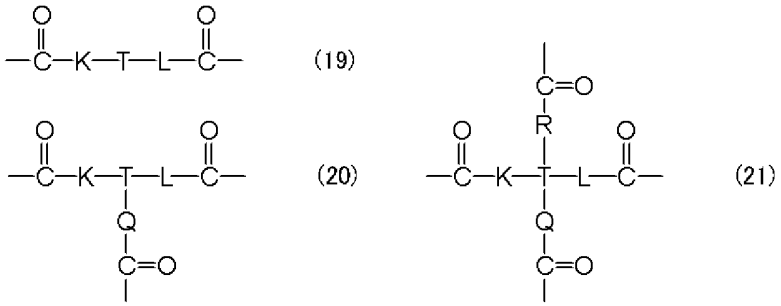
[17] 前記共有結合性架橋部位において、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋することができる請求項1～16のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[18] 前記共有結合性架橋部位において、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋してなる請求項1～16のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[19] 前記共有結合性架橋部位における架橋が、第三級アミノ基を含有する請求項18に記載の発泡体用組成物。

[20] 前記共有結合性架橋部位における架橋が、下記式(19)～(21)のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有する請求項18または19に記載の発泡体用組成物。

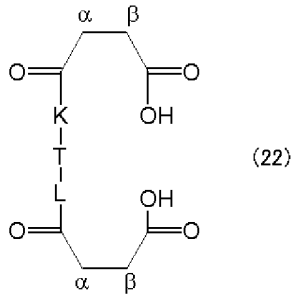
[化7]



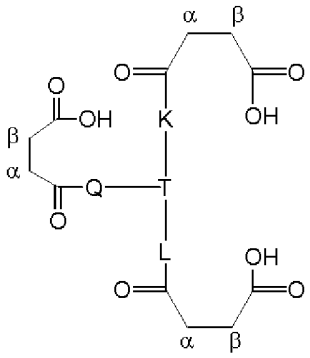
(式中、K、L、QおよびRはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′ (R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Tは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでいてもよく、分岐していてもよい炭化水素基である。)

[21] 前記共有結合性架橋部位における架橋が、α位またはβ位で主鎖に結合する下記式(22)～(24)のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有する請求項20に記載の発泡体用組成物。

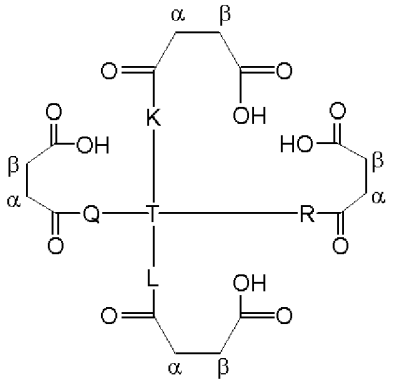
[化8]



(22)



(23)



(24)

(式中、K、L、QおよびRはそれぞれ独立に単結合;酸素原子、アミノ基NR′ (R′は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子;あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Tは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでいてもよく、分岐していてもよい炭化水素基である。)

[22] 前記式(19)～(24)中のいずれかのTが、第3級アミノ基を含有する請求項20または21に記載の発泡体用組成物。

[23] 前記共有結合性架橋部位における架橋が、環状酸無水物基と、水酸基あるいはアミノ基および／またはイミノ基との反応により形成される請求項18～22のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[24] 前記発泡体の含有量が、前記発泡体用組成物の全体の質量に対して、0．01～10質量%である請求項1～23のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[25] 180℃以下の温度で混練することが可能な請求項1～24のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[26] 更に、スチレン系熱可塑性エラストマーを含有する請求項1～25のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[27] 前記スチレン系熱可塑性エラストマーの含有量が、前記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、1～500質量部である請求項26に記載の発泡体用組成物。

[28] 更に、充填剤を含有する請求項1～27のいずれかに記載の発泡体用組成物。

[29] 前記充填剤の含有量が、前記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、1～200質量部である請求項28に記載の発泡体用組成物。

[30] 請求項1～29のいずれかに記載の発泡体用組成物を発泡させて得られる発泡体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/303028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J9/04(2006.01)

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)
C08J9/04, C08L21/00, 101/02

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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.
X A	JP 2003-192855 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd., Mitsubishi Chemical Corp.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims; Par. Nos. [0017] to [0019], [0025] to [0027] (Family: none)	1-4,6-8, 13-14,17-18, 23-30 5,9-12, 15-16,19-22
X A	JP 2000-169614 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; Par. Nos. [0018] to [0026], [0033] to [0043], [0053] to [0058] & US 6265475 B1	1-4,6-8, 13-14,17-20, 22,24-30 5,9-12, 15-16,21,23

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 April, 2006 (17.04.06)	25 April, 2006 (25.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/303028

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 2002-275298 A (JSP Corp.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims; Par. Nos. [0018] to [0021] & US 2002137809 A1	1-30
A	JP 2001-81222 A (Toray Industries, Inc.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims; Par. Nos. [0023] to [0032] (Family: none)	1-30
A	JP 2000-169527 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), Full text & US 2002086952 A1	1-30
A	JP 2004-18680 A (NEC Corp.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims (Family: none)	1-30
A	JP 2001-81240 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Full text & US 2004059060 A1	1-30

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０３０２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C08J9/04*（2006.01）

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.　C08J 9/04,　C08L 21/00, 101/02

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
X	ＪＰ　２００３－１９２８５５　Ａ（三菱電線工業株式会社，三菱化学株式会社）２００３．０７．０９，特許請求の範囲，【００１７】～【００１９】，【００２５】～【００２７】　（ファミリーなし）	1-4, 6-8, 13-14, 17-18, 23-30
A		5, 9-12, 15-16, 19-22

☑　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 １７．０４．２００６	国際調査報告の発送日 ２５．０４．２００６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　９５５３ 内田　靖恵 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　２０００－１６９６１４　Ａ（東海ゴム工業株式会社） ２０００．０６．２０，特許請求の範囲，【００１８】～【００２６】， 【００３３】～【００４３】，【００５３】～【００５８】	1-4, 6-8, 13-14, 17-20, 22, 24-30
Ａ	＆　ＵＳ　６２６５４７５　Ｂ１	5, 9-12, 15-16, 21, 23
Ａ	ＪＰ　２００２－２７５２９８　Ａ（株式会社ジエイエスピー） ２００２．０９．２５，特許請求の範囲，【００１８】～【００２１】 ＆　ＵＳ　２００２１３７８０９　Ａ１	1-30
Ａ	ＪＰ　２００１－８１２２２　Ａ（東レ株式会社） ２００１．０３．２７，特許請求の範囲，【００２３】～【００３２】 （ファミリーなし）	1-30
Ａ	ＪＰ　２０００－１６９５２７　Ａ（横浜ゴム株式会社） ２０００．０６．２０，全文 ＆　ＵＳ　２００２０８６９５２　Ａ１	1-30
Ａ	ＪＰ　２００４－１８６８０　Ａ（日本電気株式会社） ２００４．０１．２２，特許請求の範囲　（ファミリーなし）	1-30
Ａ	ＪＰ　２００１－８１２４０　Ａ（横浜ゴム株式会社） ２００１．０３．２７，全文 ＆　ＵＳ　２００４０５９０６０　Ａ１	1-30