

(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
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/102339 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/12 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051654
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 26 日(26.01.2012)
- (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 2011-016359 2011 年 1 月 28 日(28.01.2011) JP
特願 2011-016360 2011 年 1 月 28 日(28.01.2011) JP
特願 2011-198642 2011 年 9 月 12 日(12.09.2011) JP
特願 2011-198643 2011 年 9 月 12 日(12.09.2011) JP
特願 2011-198644 2011 年 9 月 12 日(12.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 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): 中辻 亮 (NAKATSUJI, Ryo) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 江端 洋樹(EBATA, Hiroki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 石井 雄二(ISHII, Yuji) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 猪股 清秀(INOMATA, Kiyohide) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FOAMING AGENT AND PRODUCTION PROCESS/FORMING AGENT FOR SAME, RUBBER COMPOSITION, CROSSLINKED FOAM AND PRODUCTION PROCESS FOR SAME, AND MOULDED RUBBER PRODUCT

(54) 発明の名称: 発泡剤およびその製造方法・形成剤、ゴム組成物、架橋発泡体およびその製造方法、ならびにゴム成形品

(57) Abstract: [Problem] To provide a foaming agent which has no problems such as handling and operational problems caused by the foaming agent (for example, risk of explosion or fire) or inhibition of crosslinking or die contamination/environmental pollution due to foaming agent residue, which gives outstandingly uniform distribution in the material to be expanded, and which is outstandingly usable as a substitute for chemically decomposing foaming agents. [Solution] A foaming agent is formed, at least, from: (A) a polymer compound with a water absorption at saturation in ion-exchanged water (25°C) of 10 to 1000 g/g; and (B) water, and has a storage modulus (G') at a frequency of 5 rad/s of 8.0×10^1 to 1.0×10^6 Pa found by measuring viscoelasticity at a temperature of 20°C.

(57) 要約: [課題] 発泡剤に起因する取扱い、作業上の問題 (例: 爆発や火災の危険性) および架橋阻害や、発泡剤残渣による金型汚染・環境汚染といった問題が無く、発泡対象に対する均一分散性に優れ、化学分解型発泡剤の代替品として使用可能な優れた発泡剤を提供する。[解決手段] (A) イオン交換水 (25°C) 中での飽和吸水倍率が $10 \sim 1000 \text{ g/g}$ である高分子化合物と、(B) 水とから少なくとも形成され、温度 20°C における粘弾性測定から求められる周波数 5 rad/s における貯蔵弾性率 (G') が $8.0 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ である、発泡剤。

WO 2012/102339 A1

明 細 書

発明の名称：

発泡剤およびその製造方法・形成剤、ゴム組成物、架橋発泡体およびその製造方法、ならびにゴム成形品

技術分野

[0001] 本発明は、発泡剤、発泡剤の製造方法および発泡剤の形成剤、ゴム組成物、架橋発泡体およびその製造方法、ならびにゴム成形品（例：自動車用ウェザーストリップスポンジ、自動車用緩衝材、自動車用断熱材）に関する。

背景技術

[0002] 従来、様々な発泡体が工業的に広く製造、販売されている。発泡体の代表的な例として、柔軟性およびシール性を併せ持つゴムの発泡体が挙げられる。ゴムの発泡体の製造では、通常、原料ゴム組成物を架橋および発泡する工程がある。

[0003] 前記発泡には、加熱により分解してガスを発生する化学分解型発泡剤が使用されており、アゾジカルボンアミド（ADCA）、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（ベンゼンスルホンヒドラジド）（OBSH）等の各種発泡剤が知られている（例えば、特許文献1および2参照）。

[0004] しかしながら、化学分解型発泡剤には、発泡剤に起因する架橋阻害や発泡剤残渣による金型汚染・環境汚染といった問題がある。特にDPTは、それ自体、爆発、火災の危険性があり、また変異原物質となる可能性の疑われるものであるため、人体への安全性に劣るという欠点を有している。したがって、前記問題が無く、化学分解型発泡剤の代替品として使用可能な優れた発泡剤の開発が望まれている。

[0005] 他方、水を発泡剤として用いて熱可塑性エラストマーの発泡体を製造する方法が知られている（例えば、特許文献3および4参照）。これらの特許文献において、発泡対象は熱可塑性エラストマーであり、発泡剤としての水を

押出機へ圧入することで所望の発泡成形体を調製している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-336337号公報

特許文献2：特開2001-049020号公報

特許文献3：特開平08-216220号公報

特許文献4：特表平06-507128号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明者らは、ゴム発泡用の発泡剤として、水を用いることを検討した。しかしながら、架橋ゴム材料の原料ゴム組成物（未加硫ゴム）に対する水の均一分散性が著しく低いため、ゴム発泡用の発泡剤として水単体で用いることはできないことが判明した。
- [0008] 本発明の第1の課題は、発泡剤に起因する取扱い・作業上の危険（例：爆発や火災の危険性）および架橋阻害や、発泡剤残渣による金型汚染・環境汚染といった問題が無く、発泡対象（例：架橋ゴム材料の原料ゴム組成物）に対する均一分散性に優れ、化学分解型発泡剤の代替品として使用可能な優れた水発泡剤、ならびに前記水発泡剤が均一分散され、発泡成形可能なゴム組成物を提供することにある。
- [0009] また、水を発泡剤として用いる場合、水は蒸発速度が速いため、発泡速度を制御することが難しく、発泡時のガス抜けが多く生じることがある。（1）例えば押出発泡成形の場合には、成形体表層からのガス抜けが起こり易く、その結果、架橋発泡体の外観が悪くなる傾向にある。（2）例えば型発泡成形の場合には、金型からほど近い部分において、急激な水の蒸発（発泡）が起こり易くなるために、得られる成形体の比重を十分に小さく（例：0.7以下）することが困難となることもある。（3）例えば注入成形の場合には、精密成形性、生産性の観点から、ゴム組成物には優れた流動性が要求さ

れる。

[0010] 本発明の第2の課題は、上記水発泡剤を含有するゴム組成物の、押出発泡成形等の発泡成形時における諸性能や、得られる成形体の外観等をさらに向上させることにある。

[0011] 本発明の第3の課題は、上記水発泡剤を含有するゴム組成物の、型発泡成形等の発泡成形時における諸性能や、得られる成形体の軽量性等をさらに向上させることにある。

[0012] 本発明の第4の課題は、上記水発泡剤を含有するゴム組成物の、注入成形等における諸性能（例：注入時の流動性、発泡成形時の発泡性）や、得られる成形体の外観等をさらに向上させることにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは上記知見をもとに上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、下記構成を有する水発泡剤が水を含みながらも発泡対象（例：架橋ゴム材料の原料ゴム組成物）に対する均一分散性に優れており、したがって上記第1の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] また、下記[9]～[11]、[12]～[14]、および[15]～[17]の構成を有するゴム組成物においては、それぞれ、良好に押出発泡成形、型発泡成形、注入成形等を行うことができ、したがって上記第2の課題、第3の課題および第4の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] [1] (A) イオン交換水（25℃）中での飽和吸水倍率が10～1000 g/gである高分子化合物と、(B) 水とから少なくとも形成され、温度20℃における粘弾性測定から求められる周波数5 rad/sにおける貯蔵弾性率（G'）が $8.0 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^6$ Paである、発泡剤。

[0016] [2] 高分子化合物（A）のイオン交換水（25℃）中での飽和吸水倍率が、250～1000 g/gである、前記[1]の発泡剤。

[0017] [3] ゴム発泡用の発泡剤である、前記[1]または[2]の発泡剤。

[0018] [4] 高分子化合物（A）が、ハイドロゲル形成性を示すカルボキシル基

含有高分子化合物である、前記〔１〕～〔３〕の何れか一項の発泡剤。

[0019] 〔５〕含水率が９９．８５～７０質量％である、前記〔１〕～〔４〕の何れか一項の発泡剤。

[0020] 〔６〕（Ａ）イオン交換水（２５℃）中での飽和吸水倍率が１０～１０００ｇ／ｇである高分子化合物と、（Ｂ）水とを混合する工程を有する、前記〔１〕の発泡剤の製造方法。

[0021] 〔７〕（Ａ）イオン交換水（２５℃）中での飽和吸水倍率が１０～１０００ｇ／ｇである高分子化合物を含む、前記〔１〕の発泡剤の形成剤。

[0022] 〔８〕（Ⅰ）天然ゴムおよび合成ゴムから選択される１種以上のゴム成分１００質量部と、（Ⅱ）前記〔１〕～〔５〕の何れか一項の発泡剤０．５～３００質量部とを含有するゴム組成物。

[0023] 〔９〕（Ⅰ－１）エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体１００質量部と、（Ⅱ）前記〔１〕～〔５〕の何れか一項の発泡剤０．５～３００質量部とを含有するゴム組成物であり、

共重合体（Ⅰ－１）のうち５０質量％以上が、

エチレンに由来する構造単位〔Ａ〕と、炭素数３～２０の α -オレフィンに由来する構造単位〔Ｂ〕と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が１分子内に１個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔Ｃ－１〕と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が１分子内に２個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔Ｃ－２〕とを有し、かつ下記要件（１）～（３）を満たす共重合体（Ｘ）である、

ゴム組成物：

（１）構造単位〔Ｂ〕の含有量が、共重合体（Ｘ）の全構造単位１００モル％中、１０～５０モル％であり、

（２）構造単位〔Ｃ－１〕および構造単位〔Ｃ－２〕の合計含有量が、共重合体（Ｘ）の全構造単位１００モル％中、１．０～６．０モル％であり、

（３）１３５℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度〔 η 〕が、２．０～

4. 0 d L / g である。

[0024] [10] 共重合体 (X) において、構造単位 [C-1] の少なくとも一部が、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) に由来する構造単位であり、ENB に由来する構造単位の含有量が、共重合体 (X) の全構造単位 100 モル% 中、1~5 モル% であり、構造単位 [C-2] の少なくとも一部が、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) に由来する構造単位であり、VNB に由来する構造単位の含有量が、共重合体 (X) の全構造単位 100 モル% 中、0.01~0.45 モル% である、前記 [9] のゴム組成物。

[0025] [11] 押出発泡成形用である、前記 [9] または [10] のゴム組成物。

[0026] [12] (I-1) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 100 質量部と、(II) 前記 [1] ~ [5] の何れか一項の発泡剤 0.5~300 質量部とを含有するゴム組成物であり、

共重合体 (I-1) のうち 50 質量% 以上が、

エチレンに由来する構造単位 [A'] と、炭素数 3~20 の α -オレフィンに由来する構造単位 [B'] と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が 1 分子内に 1 個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位 [C-1'] と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が 1 分子内に 2 個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位 [C-2'] とを有し、かつ下記要件 (4) ~ (6) を満たす共重合体 (Y) である、

ゴム組成物：

(4) 構造単位 [B'] の含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100 モル% 中、10~50 モル% であり、

(5) 構造単位 [C-1'] および構造単位 [C-2'] の合計含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100 モル% 中、1.0~6.0 モル% であり、

(6) 135℃ のデカリン溶液中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.8~

1. 8 d L / g である。

[0027] [13] 共重合体 (Y) において、構造単位 [C-1'] の少なくとも一部が、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) に由来する構造単位であり、ENB に由来する構造単位の含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100 モル%中、1~5 モル%であり、構造単位 [C-2'] の少なくとも一部が、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) に由来する構造単位であり、VNB に由来する構造単位の含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100 モル%中、0.01~0.45 モル%である、前記 [12] のゴム組成物。

[0028] [14] 型発泡成形用である、前記 [12] または [13] のゴム組成物。

[0029] [15] (I-1) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 100 質量部と、(II) 前記 [1] ~ [5] の何れか一項の発泡剤 0.5~300 質量部とを含有するゴム組成物であり、

共重合体 (I-1) のうち、10~50 質量%が、

エチレンに由来する構造単位 [A] と、炭素数 3~20 の α -オレフィンに由来する構造単位 [B] と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が 1 分子内に 1 個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位 [C-1] と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が 1 分子内に 2 個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位 [C-2] とを有し、かつ下記要件 (1) ~ (3) を満たす共重合体 (X) であり、

共重合体 (I-1) のうち、90~50 質量%が、

エチレンに由来する構造単位 [A'] と、炭素数 3~20 の α -オレフィンに由来する構造単位 [B'] と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が 1 分子内に 1 個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位 [C-1'] と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が 1 分子内に 2 個存在する非共役ポリ

エンに由来する構造単位 [C-2'] とを有し、かつ下記要件 (4) ~ (6) を満たす共重合体 (Y) である、

ゴム組成物：

(1) 構造単位 [B] の含有量が、共重合体 (X) の全構造単位 100 モル % 中、10 ~ 50 モル % であり、

(2) 構造単位 [C-1] および構造単位 [C-2] の合計含有量が、共重合体 (X) の全構造単位 100 モル % 中、1.0 ~ 6.0 モル % であり、

(3) 135℃ のデカリン溶液中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、2.0 ~ 4.0 dL/g である。

(4) 構造単位 [B'] の含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100 モル % 中、10 ~ 50 モル % であり、

(5) 構造単位 [C-1'] および構造単位 [C-2'] の合計含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100 モル % 中、1.0 ~ 6.0 モル % であり、

(6) 135℃ のデカリン溶液中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.8 ~ 1.8 dL/g である。

[0030] [16] 共重合体 (X) において、構造単位 [C-1] の少なくとも一部が、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) に由来する構造単位であり、ENB に由来する構造単位の含有量が、共重合体 (X) の全構造単位 100 モル % 中、1 ~ 5 モル % であり、構造単位 [C-2] の少なくとも一部が、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) に由来する構造単位であり、VNB に由来する構造単位の含有量が、共重合体 (X) の全構造単位 100 モル % 中、0.01 ~ 0.45 モル % であり、共重合体 (Y) において、構造単位 [C-1'] の少なくとも一部が、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) に由来する構造単位であり、ENB に由来する構造単位の含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100 モル % 中、1 ~ 5 モル % であり、構造単位 [C-2'] の少なくとも一部が、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) に由来する構造単位であり、VNB に由来する構造単位の含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100 モル % 中、0.01 ~ 0.45 モル % である。

ある、前記〔１５〕のゴム組成物。

[0031] 〔１７〕注入成形用である、前記〔１５〕または〔１６〕のゴム組成物。

[0032] 〔１８〕さらに架橋剤を含有する、前記〔８〕～〔１７〕の何れか一項のゴム組成物。

[0033] 〔１９〕前記〔８〕～〔１８〕の何れか一項のゴム組成物を、架橋発泡成形して得られた架橋発泡体。

[0034] 〔２０〕前記〔１９〕の架橋発泡体からなるゴム成形品。

[0035] 〔２１〕前記〔１９〕の架橋発泡体からなる、自動車用ウェザーストリップスポンジ、自動車用緩衝材、または自動車用断熱材。

[0036] 〔２２〕前記〔９〕～〔１１〕の何れか一項のゴム組成物を押出成形法により押出した後、得られた押出成形体を加熱して架橋および発泡させる工程を有する、架橋発泡体の製造方法。

[0037] 〔２３〕前記〔１２〕～〔１４〕の何れか一項のゴム組成物を１次金型に充填し、加圧下で加熱し、続いて除圧して発泡させる１次発泡工程と、前記１次発泡工程により得られた１次発泡体を２次金型に入れ、常圧下で加熱して発泡させる２次発泡工程とを有する、架橋発泡体の製造方法。

[0038] 〔２４〕前記〔１５〕～〔１７〕の何れか一項のゴム組成物を注入成形法により型内に注入し、前記型内で加熱して架橋および発泡させる工程を有する、架橋発泡体の製造方法。

発明の効果

[0039] 本発明によれば、発泡剤に起因する取扱い・作業上の危険（例：爆発や火災の危険性）および架橋阻害や、発泡剤残渣による金型汚染・環境汚染といった問題が無く、発泡対象（例：架橋ゴム材料の原料ゴム組成物）に対する均一分散性に優れ、化学分解型発泡剤の代替品として使用可能な優れた水発泡剤、ならびに前記水発泡剤が均一分散され、発泡成形可能なゴム組成物を提供することができる。

[0040] 本発明の上記〔９〕～〔１１〕によれば、例えば押出発泡成形の場合にも、成形体表層からのガス抜けが抑制され、外観に優れた架橋発泡体を得るこ

とが可能な、特定の水発泡剤を含有するゴム組成物を提供することができる。

[0041] 本発明の上記 [12] ～ [14] によれば、例えば型発泡成形の場合には、発泡時のガス抜けが抑制され、比重が十分に小さい（例：0.7以下）架橋発泡体を得ることが可能な、特定の水発泡剤を含有するゴム組成物を提供することができる。

[0042] 本発明の上記 [15] ～ [17] によれば、優れた流動性を示し、例えば注入成形の場合に、端部表面における外観に優れ、また発泡時のガス抜けが抑制された架橋発泡体を得ることが可能な、特定の水発泡剤を含有するゴム組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0043] [図1]図1は、実施例でチューブ状スポンジ製造時に用いた型の模式図である。

発明を実施するための形態

[0044] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0045] [発泡剤]

本発明の発泡剤は、(A)イオン交換水(25℃)中での飽和吸水倍率が10～1000g/gである高分子化合物と、(B)水とから少なくとも形成され、特定の貯蔵弾性率(G')を有する。なお、以下では、本発明の発泡剤を「発泡剤A」ともいい、前記各成分をそれぞれ「高分子化合物(A)」、「水(B)」ともいう。

[0046] 発泡剤Aの、温度20℃における粘弾性測定から求められる周波数5rad/sにおける貯蔵弾性率(G')は、 $8.0 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^6$ Pa、好ましくは $8.0 \times 10^1 \sim 8.0 \times 10^5$ Pa、より好ましくは $1.0 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^5$ Paである。貯蔵弾性率(G')の測定条件の詳細は、実施例に記載したとおりである。

[0047] 発泡剤Aの貯蔵弾性率(G')は上記範囲にあるため、発泡剤Aは架橋ゴム材料の原料ゴム組成物への均一分散性に優れる。貯蔵弾性率(G')が上記範

囲を上回ると原料ゴム組成物中で発泡剤が異物となり、外観の著しい悪化を引き起こすことがあり、上記範囲を下回ると発泡剤が原料ゴム組成物中へ均一に分散され難くなり、発泡不良（異常発泡など）を引き起こすことがある。

[0048] 本発明において「架橋ゴム」とは、架橋されたゴムをいい、「架橋ゴム材料の原料ゴム組成物」とは、架橋される前の生ゴム組成物であって、架橋後にはゴム弾性を示すものをいい、単に「ゴム組成物」ともいう。

[0049] 発泡剤Aの含水率は、好ましくは99.85～70質量%、より好ましくは99.8～75質量%、さらに好ましくは99.8～80質量%、特に好ましくは99.8～90.0質量%、最も好ましくは99.8～99.0質量%である。含水率は、例えば高分子化合物（A）および水（B）の配合割合から求められ、その詳細は実施例に記載したとおりである。

[0050] 含水率が上記範囲にあると発泡剤のハンドリング性およびガス発生量のバランスに優れる。含水率が上記範囲を上回ると質量見合いのガス発生量が少なく、多量の発泡剤を必要とし、物性悪化を引き起こすことがあり、上記範囲を下回ると発泡剤自体のハンドリング性が悪化することがある。

[0051] 本発明の発泡剤Aにおいて、通常は水（B）によって高分子化合物（A）がゲル化されており、したがって発泡剤Aは通常はハイドロゲル型の構造を有している。

[0052] 本発明者らの検討によれば、水は架橋ゴム材料の原料ゴム組成物中に殆ど分散されないため、水をゴム発泡用の発泡剤として用いることは非常に困難であった。

[0053] しかしながら、本発明では、水を特殊状態、すなわち上述の発泡剤の形態として用いており、当該発泡剤が架橋ゴム材料の原料ゴム組成物に対する均一分散性に優れているため、結果として架橋ゴム材料の原料ゴム組成物に対する水の均一分散性も格段に向上することが判明した。

[0054] したがって、発泡剤A（当該Aに含まれる水）は、ゴム発泡用の発泡剤として極めて好適である。その利点としては、例えば、（1）取扱い時や作業

時に爆発や火災の危険性がないこと、（２）発泡剤に起因する架橋阻害がないため、優れた物性（例：圧縮応力）を有する発泡体を得られること、（３）汚染性の無い水を発泡剤として用い、化学分解型発泡剤の使用を低減できるため、発泡剤残渣による金型汚染・環境汚染がないことが挙げられる。

[0055] なお、発泡剤Ａの形状は特に限定されず、その用途（例：発泡剤Ａを含むゴム組成物の用途）および製造条件に応じて適宜選定すればよい。例えば、塊状の形状が挙げられる。

[0056] ＜高分子化合物（Ａ）＞

高分子化合物（Ａ）のイオン交換水（２５℃）中での飽和吸水倍率は、１０～１０００ｇ／ｇ、好ましくは２０～１０００ｇ／ｇ、より好ましくは５０～１０００ｇ／ｇ、更に好ましくは２５０～１０００ｇ／ｇ、最も好ましくは３００～１０００ｇ／ｇである。飽和吸水倍率の測定条件の詳細は、実施例に記載したとおりである。

[0057] 高分子化合物（Ａ）の飽和吸水倍率が上記範囲にあると発泡剤Ａが優れた水の保持性を示すことから、当該発泡剤を架橋ゴム材料の原料ゴム組成物へ分散させる際、水を放出させることがなく好ましい。特に、高分子化合物（Ａ）の飽和吸水倍率が２５０ｇ／ｇ以上であると、架橋ゴム材料の原料ゴム組成物中での発泡剤の分散性が向上することから好ましい。

[0058] 発泡剤Ａ調製時の高分子化合物（Ａ）の形状は特に限定されず、発泡剤の用途に応じて適宜選定すればよい。例えば、粒子状の形状が挙げられ、これらの中でも重量平均粒子径が２００～１０，０００μｍの粒子が好ましい。

高分子化合物（Ａ）としては、例えば、架橋構造および／または網目構造を有し、当該構造に基づき（その内部に）水を保持することにより、ハイドロゲルを形成可能な性質を有する高分子化合物、すなわちハイドロゲル形成性を示す高分子化合物が挙げられる。「ハイドロゲル」とは、高分子化合物からなる架橋構造および／または網目構造と、当該構造中に支持および／または保持された水とを少なくとも含むゲルをいう。

[0059] 上記水は、水を主要成分として含む液体（分散液体）として架橋構造およ

び／または網目構造中に支持および／または保持されている限り、特に制限されない。分散液体としては、例えば、水自体（例：蒸留水、イオン交換水などの純水、水道水）、水溶液、含水液体（例：水と一価または多価アルコール等との混合液体）が挙げられる。

[0060] 高分子化合物（A）としては、水溶性または親水性の観点から、好ましくは酸基および／またはその塩を有する高分子化合物が挙げられ、より好ましくはカルボキシル基、酸無水物基、スルホ基、リン酸基およびこれらの塩（例：Na塩、K塩などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩）から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する高分子化合物が挙げられ、さらに好ましくはカルボキシル基含有高分子化合物が挙げられる。

[0061] なお、高分子化合物（A）の酸度が強すぎると架橋阻害が生じることがあるため、高分子化合物（A）のpH（高分子化合物（A）1gをイオン交換水100mL中に分散させ、1時間放置後に測定）は、好ましくは4～9、より好ましくは4.5～8.5、さらに好ましくは5～8である。

[0062] 高分子化合物（A）の調製方法としては、例えば、（1）重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合して架橋構造を導入する方法、（2）前記重合性単量体を重合して得られた重合体あるいは公知の水溶性または親水性高分子化合物に後架橋処理を施して架橋構造を導入する方法が挙げられる。高分子化合物（A）の調製方法としては、その重合度および架橋密度の制御の容易さから、前記方法（1）が好ましい。また、高分子化合物（A）としては、多糖類、ポリビニルアルコールなどを用いることもできる。

[0063] 《方法（1）》

重合性単量体（ただし、後述する共重合性架橋剤は重合性単量体には含まれない。）としては、例えば、酸基を有する重合性単量体が挙げられる。重合性単量体としては、酸基を有する重合性単量体以外の他の重合性単量体を挙げることもできる。

[0064] 酸基を有する重合性単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸などのカルボキシ

ル基を有する重合性単量体；マレイン酸無水物などの酸無水物基を有する重合性単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸などのスルホ基を有する重合性単量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビニルリン酸などのリン酸基を有する重合性単量体が挙げられる。これらの中でも、重合性および中和性の観点から、カルボキシル基を有する重合性単量体、スルホ基を有する重合性単量体が好ましく、カルボキシル基を有する重合性単量体がより好ましく、アクリル酸が特に好ましい。

[0065] 酸基を有する重合性単量体は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。酸基を有する重合性単量体は、その塩（例：Na塩、K塩などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩）の形態で重合してもよく、重合後に酸基を部分的に中和して塩としてもよい。

[0066] 他の重合性単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどの不飽和カルボン酸（例：（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸）のアルキルまたはアルキレンオキシドエステル；スチレンなどの芳香族ビニル炭化水素；エチレン、プロピレン、ブテンなどの脂肪族ビニル炭化水素；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルアセトアミドなどの不飽和アミド化合物が挙げられる。

[0067] 他の重合性単量体は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 共重合性架橋剤としては、例えば、（1）少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物（共重合性架橋剤（1））、（2）少なくとも1個の重合

性二重結合を有しかつ重合性単量体の上記官能基（例：酸基）と反応しうる官能基を少なくとも1個有する化合物（共重合性架橋剤（2））が挙げられる。

[0069] 共重合性架橋剤（1）としては、例えば、N，N'－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N，N'－エチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン、トリ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が挙げられる。

[0070] 共重合性架橋剤（2）としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートなどの一分子中にエポキシ基および重合性二重結合を有する化合物；N－メチロール（メタ）アクリルアミドなどの一分子中にヒドロキシ基および重合性二重結合を有する化合物；N，N，N－トリメチルーN－（メタ）アクリロイオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N，N，N－トリエチルーN－（メタ）アクリロイオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、アリルアミン、ビニルピリジンなどの1～4級アミノ基含有不飽和化合物が挙げられる。

[0071] 共重合性架橋剤の中でも、N，N'－メチレンビスアクリルアミドが好まし

い。

[0072] 共重合性架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0073] 共重合性架橋剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対して、通常0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部である。共重合性架橋剤の使用量が前記範囲を下回ると高分子化合物(A)の機械的強度が低くなり、取扱いが困難になることがあり、前記範囲を上回ると飽和吸水倍率が低くなることもある。

[0074] 《方法(2)》

上記(2)の方法では、例えば、加熱処理により重合体分子間に架橋構造を導入する方法；光、電子線、 γ 線照射等により重合体分子間に架橋構造を導入する方法；重合体中の官能基(例：酸基)と反応しうる官能基(例：エポキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基)を分子内に複数個有する多官能性分子を架橋剤として用いて、前記重合体分子間に架橋構造を導入する方法を用いることができる。

[0075] 多官能性分子としては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、エチレンカーボネートが挙げられる。

[0076] 重合性単量体を重合して得られた重合体としては、例えば、上述の《方法(1)》で例示した重合性単量体を重合して得られた重合体、具体的にはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸およびそれらの塩(例：Na塩、K塩などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩)が挙げられる。

[0077] 水溶性または親水性高分子化合物としては、例えば、メチルセルロース、デキストランなどの多糖類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリN-ビニルピロリドン、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、ポリメタアク

リルアミド、ポリーN-アクリロイルピペリジン、ポリーN-n-プロピルメタアクリルアミド、ポリーN-イソプロピルアクリルアミド、ポリーN、N-ジエチルアクリルアミド、ポリーN-イソプロピルメタアクリルアミド、ポリーN-シクロプロピルアクリルアミド、ポリーN-アクリロイルピロリジン、ポリーN、N-エチルメチルアクリルアミド、ポリーN-シクロプロピルメタアクリルアミド、ポリーN-エチルアクリルアミド、ポリN-メチルアクリルアミド、ポリヒドロキシメチルアクリレート；ポリN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリN、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、ポリN、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドおよびそれらの塩が挙げられる。

[0078] 《重合方法》

重合方法としては、特に限定されず、従来公知の方法が挙げられる。例えば、重合性単量体、共重合性架橋剤および重合開始剤を水あるいは水性液体（例：水、メタノール、エタノール、アセトン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、およびこれらの2種以上の混合物）中に溶解させ、熱、光あるいは電子線等によって前記単量体等を重合させる溶液重合法；重合性単量体が液状の場合、前記単量体中に共重合性架橋剤および重合開始剤を添加し、熱、光あるいは電子線等によって前記単量体等を塊状重合させる塊状重合法が挙げられる。その他、乳化重合法、懸濁重合法、沈澱重合法等を用いることが可能である。このようにして得られた重合体を適宜乾燥することにより、高分子化合物（A）を得ることができる。

[0079] 高分子化合物（A）としては、市販品を用いることもできる。前記市販品としては、例えば、S k y G e l（メビオール（株）製）、サンフレッシュ（三洋化成工業（株）製）、アクリホープ（（株）日本触媒製）、フジミフレッシュ（富士見緑化（株）製）が挙げられる。

[0080] 《飽和吸水倍率の調整》

高分子化合物（A）の飽和吸水倍率は、例えば、高分子化合物（A）の種

類や架橋密度を変化させることによって調整することができる。高分子化合物（A）の飽和吸水倍率は架橋構造、特に架橋密度に依存する傾向にあり、一般に架橋密度が低い程、飽和吸水倍率が大きくなる傾向にある。

[0081] 上記（１）の方法では、例えば、共重合性架橋剤の使用量を変えることで、上記（２）の方法では、例えば、光、電子線、 γ 線等の照射量を変えることで、所望の架橋密度に調製することができる。

[0082] 《発泡剤の形成剤》

上述したように、高分子化合物（A）は発泡剤Aの形成剤である。すなわち、発泡剤Aの形成剤は、高分子化合物（A）を含む。発泡剤Aの形成剤は、必要に応じて添加剤を含有してもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、防腐剤が挙げられる。

[0083] 〈水（B）〉

発泡剤Aにおいて、水（B）によって高分子化合物（A）がハイドロゲル化されていると考えられる。発泡剤Aは、ゲル状の形態を通常は有する。水（B）は、水を主要成分として含む液体（分散液体）として発泡剤A中に含まれる限り、特に制限されない。分散液体としては、例えば、水自体（例：蒸留水、イオン交換水などの純水、水道水）、水溶液、含水液体（例：水と一価または多価アルコール等との混合液体）が挙げられる。発泡剤Aでは、加熱によって対象物中に均一分散した水（B）が蒸発することにより、前記対象物が発泡する。

[0084] 〔発泡剤Aの製造方法〕

発泡剤Aは、例えば、高分子化合物（A）と水（B）とを室温（25℃）にて混合し、時々攪拌しながら約1時間放置することにより製造することができる。これらの使用量は、所望の物性が得られるよう適宜選定される。発泡剤Aの製造において、水（B）の配合量は、高分子化合物（A）100質量部に対して、通常200～70,000質量部、好ましくは300～50,000質量部、より好ましくは400～50,000質量部、さらに好ましくは900～50,000質量部、特に好ましくは10,000～50,000質量部、

000質量部である。水（B）の配合量を大きくすれば貯蔵弾性率（G'）は通常低下し、水（B）の配合量を小さくすれば貯蔵弾性率（G'）は通常上昇する。

[0085] 発泡剤Aを製造するに際して、高分子化合物（A）および水（B）の他、必要に応じて添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、防腐剤が挙げられる。

[0086] [発泡剤Aの用途（発泡対象）]

発泡剤Aは、上述のようにゴム発泡用の発泡剤として特に好適に用いられる。原料ゴムとしては、例えば、天然ゴム、合成ゴムが挙げられる。合成ゴムとしては、例えば、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム（EPDM）、ニトリルゴム（NBR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、塩素化ブチルゴム（CIIR）、臭素化ブチルゴム（BIIR）、イソpreneゴム（IR）、アクリルゴム（ACM）が挙げられる。これらの中でも、発泡性や発泡体の物性の観点から、発泡剤Aは、天然ゴム、EPDM、BR、SBR、CRおよびIIRの発泡剤として好適に用いられる。

[0087] また、発泡剤Aは、ゴム発泡用以外の発泡剤としても用いることができる。発泡対象としては、例えば、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル共重合樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂等のポリオレフィン共重合樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂などのプラスチックが挙げられる。

[0088] なお、発泡剤Aの具体的用途は、後述の〔発泡体〕等を参照。

[0089] 発泡剤Aの使用温度（発泡温度）は、水の蒸発温度以上であれば特に限定されないが、架橋反応とのバランスから、例えば常圧下では、好ましくは100～300℃である。

[0090] [ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、（I）天然ゴムおよび合成ゴムから選択される1種以上のゴム成分と、（A）イオン交換水（25℃）中での飽和吸水倍率が

10～1000 g/gである高分子化合物と、(B)水とを含有する。以下、前記ゴム成分を「ゴム成分(I)」ともいう。

[0091] 上記ゴム組成物において、水(B)は、高分子化合物(A)が存在するため、ゴム成分(I)中に均一分散している。上述したように、水(B)は高分子化合物(A)とともにハイドロゲルを形成しているため、ゴム成分(I)に対する水(B)の分散性が向上したものと推定される。上記ゴム組成物は、混練機での加工性、押出成形性、型成形性および注入成形性等に優れる。

[0092] 本発明のゴム組成物は、例えば、ゴム成分(I)と、上述の発泡剤A(以下「発泡剤(II)」ともいう。)とを混合して得られる。すなわち、高分子化合物(A)および水(B)は、発泡剤(II)由来の成分であることが好ましい。つまり、本発明のゴム組成物は、ゴム成分(I)と発泡剤(II)とを含有することが好ましい。

[0093] 本発明の第1態様のゴム組成物は、ゴム成分(I)として少なくともエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(I-1)を含有し、ここで共重合体(I-1)のうち50質量%以上が、後述する共重合体(X)である。

[0094] 本発明の第2態様のゴム組成物は、ゴム成分(I)として少なくともエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(I-1)を含有し、ここで共重合体(I-1)のうち50質量%以上が、後述する共重合体(Y)である。

[0095] 本発明の第3態様のゴム組成物は、ゴム成分(I)として少なくともエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(I-1)を含有し、ここで共重合体(I-1)のうち10～50質量%が共重合体(X)であり、90～50質量%が共重合体(Y)である。

[0096] 本発明の第1態様のゴム組成物は、混練機での加工性、押出發泡成形性に優れる。本発明の第2態様のゴム組成物は、混練機での加工性、型発泡成形性に優れる。本発明の第3態様のゴム組成物は、混練機での加工性、注入成

形性に優れる。

[0097] また、例えば押出発泡成形の場合は、無圧条件下での成形となるため、わずかな水の蒸発であっても、成形体表層からのガス抜けを引き起こし、外観の悪化をまねく。ガス抜けを抑制し、生成する発泡セルを安定化させるためには、適度な網目構造の形成が有効であることから、網目構造を構成する共重合体の1次構造（特に分岐構造）や架橋反応性をコントロールし、架橋速度を水の蒸発速度と上手くバランスさせることが重要となる。

[0098] 本発明の第1態様のゴム組成物では、ゴム成分としてエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（I-1）、特に特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（X）を用いているので、押出発泡成形において上記バランスに優れていると考えられ、したがって外観および軽量性に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0099] また、例えば型発泡成形の場合は、金型との接地面や金型からほど近い部分において、急激な水の蒸発（発泡）が起こってしまい、ガス抜けを引き起こす結果、成形体の比重が十分に下がらない傾向にある。金型近傍でのガス抜けを抑制し、生成する発泡セルを安定化させるためには、適度な網目構造の形成が有効であることから、網目構造を構成する共重合体の1次構造（特に分岐構造）や架橋反応性をコントロールし、架橋速度を水の蒸発速度と上手くバランスさせることが重要となる。

[0100] 本発明の第2態様のゴム組成物では、ゴム成分としてエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（I-1）、特に特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（Y）を用いているので、発泡成形において上記バランスに優れていると考えられ、したがって軽量性に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0101] また、例えば注入成形の場合は、ゴム組成物の流動性が重要であるとともに、成形時に圧力が比較的加わり難い部分である成形体端部において、わずかな水の蒸発であっても、成形体表層からのガス抜けが引き起こりやすいため、外観の悪化をまねくと同時に、十分に比重が下がらない傾向にある。ガ

ス抜けを抑制し、生成する発泡セルを安定化させるためには、適度な網目構造の形成が有効であることから、網目構造を構成する共重合体の１次構造（特に分岐構造）や架橋反応性をコントロールし、架橋速度を水の蒸発速度と上手くバランスさせることが重要となる。

[0102] 本発明の第３態様のゴム組成物では、ゴム成分としてエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（I-1）、特に特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（X）および共重合体（Y）を併用しているので、注入成形において流動性や上記バランスに優れていると考えられ、したがって端部表面における外観および軽量性に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0103] ＜ゴム成分（I）＞

ゴム成分（I）としては、例えば、天然ゴム、合成ゴムなどの原料ゴム、すなわち天然ゴムおよび合成ゴムから選択される１種以上のゴムが挙げられる。

[0104] 合成ゴムとしては、例えば、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム（EPDM）などのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（I-1）、ニトリルゴム（NBR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、塩素化ブチルゴム（CIIR）、臭素化ブチルゴム（BIIR）、イソpreneゴム（IR）、アクリルゴム（ACM）が挙げられる。

[0105] これらの中でも、発泡性や発泡体の物性の観点から、天然ゴム、EPDMなどのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（I-1）、BR、SBR、CRおよびIIRが好ましい。

[0106] 本発明のゴム組成物は、ゴム成分（I）を含有し、好ましくはエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（I-1）を含有し、特に好ましくは以下の特定の共重合体を含有する第１～第３態様のゴム組成物である。

[0107] 本発明の第１態様のゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポ

リエンランダム共重合体（I-1）を含有し、当該共重合体（I-1）のうち、50質量%以上、好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上が下記特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（X）である。前記範囲で共重合体（X）を用いることにより、圧縮永久歪み性および軽量性に優れ、表面粗度が小さく良好な成形体外観を有する押出架橋発泡体が得られるという効果が発現する。

[0108] 本発明の第2態様のゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（I-1）を含有し、当該共重合体（I-1）のうち、50質量%以上、好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上が下記特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（Y）である。前記範囲で共重合体（Y）を用いることにより、軽量性に優れた架橋発泡体が得られるという効果が発現する。

[0109] 本発明の第3態様のゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（I-1）を含有し、当該共重合体（I-1）のうち、10～50質量%が下記特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（X）であり、90～50質量%が下記特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（Y）である。好ましくは、当該共重合体（I-1）のうち、10～40質量%が共重合体（X）であり、90～60質量%が共重合体（Y）である。ここで、共重合体（X）および共重合体（Y）の合計が100質量%であることが好ましい。

[0110] 上記範囲で共重合体（X）および（Y）を併用することにより、注入成形に適したゴム組成物の混練加工性（ハンドリング性）や流動性、および得られる架橋発泡体の機械的強度を確保でき、圧縮永久歪みおよび端部表面における表面粗度が小さく、軽量性に優れた架橋発泡体が得られるという効果が発現する。

[0111] 共重合体（X）および（Y）

共重合体（X）は、エチレンに由来する構造単位〔A〕と、炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位〔B〕と、炭素・炭素二重結合のう

ちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-1〕と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-2〕とを有し、かつ下記要件(1)～(3)を満たす共重合体である。

[0112] (1) 炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位〔B〕の含有量が、共重合体(X)の全構造単位100モル%中、10～50モル%であること。

[0113] (2) 炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-1〕と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-2〕との合計含有量が、共重合体(X)の全構造単位100モル%中、1.0～6.0モル%であること。

[0114] (3) 135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度〔 η 〕が、2.0～4.0 dL/gであること。

[0115] 共重合体(Y)は、エチレンに由来する構造単位〔A'〕と、炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位〔B'〕と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-1'〕と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-2'〕とを有し、かつ下記要件(4)～(6)を満たす共重合体である。

[0116] (4) 炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位〔B'〕の含有量が、共重合体(Y)の全構造単位100モル%中、10～50モル%であること。

[0117] (5) 炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位

[C-1'] と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位 [C-2'] との合計含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100 モル%中、1.0~6.0 モル%であること。

[0118] (6) 135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.8~1.8 dL/g であること。

[0119] 本明細書において、エチレンを成分 [A]、炭素数3~20の α -オレフィン成分 [B]、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエン成分 [C-1]、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエン成分 [C-2] とともに記す。

[0120] 〈エチレンに由来する構造単位 [A]、[A']〉

共重合体 (X) は、エチレンに由来する構造単位 [A] を有する。

[0121] 共重合体 (Y) は、エチレンに由来する構造単位 [A'] を有する。

[0122] 共重合体 (X) における構造単位 [A] の含有量、および共重合体 (Y) における構造単位 [A'] の含有量は、それぞれ独立に、その全構造単位 100 モル%中、通常 44~88 モル%であり、好ましくは 50~73 モル%である。構造単位 [A] および [A'] の含有量が前記範囲にあると、共重合体 (X) および/または共重合体 (Y) を含有するゴム組成物から得られる架橋発泡体が、柔軟性と低温における機械的特性とに優れることから好ましい。前記含有量は、 ^{13}C -NMRにより求めることができる。

[0123] 〈炭素数3~20の α -オレフィンに由来する構造単位 [B]、[B']〉

共重合体 (X) は、炭素数3~20の α -オレフィンに由来する構造単位 [B] を有する。共重合体 (Y) は、炭素数3~20の α -オレフィンに由来する構造単位 [B'] を有する。

[0124] 共重合体 (X) および共重合体 (Y) は、それぞれ独立に、少なくとも1

種の炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位を有しており、2種以上の炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位を有しているもよい。

[0125] 共重合体(X)における構造単位[B]の含有量、および共重合体(Y)における構造単位[B']の含有量は、それぞれ独立に、その全構造単位100モル%中、10～50モル%であり、好ましくは25～45モル%である。構造単位[B]および[B']の含有量が前記範囲にあると、共重合体(X)および/または共重合体(Y)を含有するゴム組成物から得られる架橋発泡体が、柔軟性と低温における機械的特性とに優れることから好ましい。前記含有量は、 ^{13}C -NMRにより求めることができる。

[0126] 炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンが挙げられる。これらの中でも、原料コストが比較的安価であり、かつ得られる共重合体(X)および共重合体(Y)が優れた機械的特性を示すことから、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の炭素数3～8の α -オレフィンが好ましく、プロピレンが特に好ましい。

[0127] 〈構造単位[C-1]および[C-2]、構造単位[C-1']および[C-2']〉

共重合体(X)は、構造単位[C-1]と構造単位[C-2]とを有する。

[0128] 共重合体(Y)は、構造単位[C-1']と構造単位[C-2']とを有する。

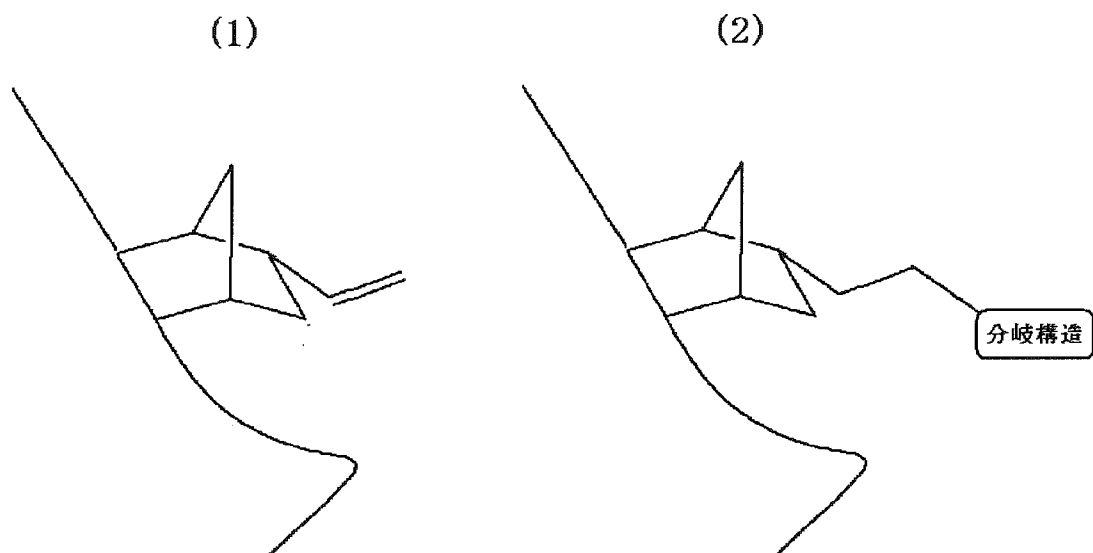
[0129] 共重合体(X)および共重合体(Y)は、それぞれ独立に、少なくとも1種の成分[C-1]に由来する構造単位を有しており、2種以上の成分[C-1]に由来する構造単位を有してもよく、少なくとも1種の成分[C-2]に由来する構造単位を有しており、2種以上の成分[C-2]に由来

する構造単位を有していてもよい。

[0130] なお、構造単位〔C－1〕および〔C－1'〕とは、当該成分〔C－1〕において、メタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が反応してその部分で同種または他種の構造単位と結合している構造単位を指す。

[0131] また、構造単位 [C-2] および [C-2'] とは、当該成分 [C-2] において、メタロセン触媒で重合可能な一方の炭素・炭素二重結合が反応してその部分で同種または他種の構造単位と結合しており、メタロセン触媒で重合可能な他方の炭素・炭素二重結合が反応せずに残存している構造単位（下記（１））と、メタロセン触媒で重合可能な一方の炭素・炭素二重結合が反応してその部分で同種または他種の構造単位と結合しており、メタロセン触媒で重合可能な他方の炭素・炭素二重結合が反応して分岐構造を形成している構造単位（下記（２））との双方を含む。５－ビニル－２－ノルボルネンの場合を下記（１）および（２）に示す。

[0132] [化1]



《成分 [C-1] 》

成分〔C-1〕（炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエン、好ましくは非共役ジエン）としては、例えば、脂肪族ポリエン、脂環族ポリエンが挙げられる。

[0133] 脂肪族ポリエンとしては、両末端がビニル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) である鎖状ポリエンは含まれず、例えば、炭素・炭素二重結合のうち1個が分子末端にビニル基として存在し、他の炭素・炭素二重結合が分子鎖（主鎖または側鎖）中に内部オレフィン結合として存在する化合物が挙げられる。内部オレフィン結合はメタロセン触媒で重合しないか、ビニル基よりも重合性が劣る。

[0134] 脂肪族ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-ノナジエン、1,8-デカジエン、1,12-テトラデカジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-エチル-1,5-ヘプタジエン、4-メチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,4-オクタジエン、4-エチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、6-エチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、4-メチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,4-ノナジエン、4-エチル-1,4-ノナジエン、5-エチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,5-ノナジエン、5-エチル-1,5-ノナジエン、6-エチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、7-エチル-1,7-ノナジエン、5-メチル-1,4-デカジエン、5-エチル-1,4-デカジエン、5-メチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,5-デカジエン、5-エチル-1,5-デカジエン、6-エチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、6-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、7-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,7-デカジエン、7-エチル-1,7-デカジエン、8-エチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-デカジエン、8-エチル-1,8-デカジエン、6-メ

チル-1,6-ウンデカジエン、9-メチル-1,8-ウンデカジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン等が挙げられ、これらの中でも、7-メチル-1,6-オクタジエンが好ましい。

[0135] 脂肪族ポリエンは1種単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0136] 脂環族ポリエンとしては、例えば、メタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合を1個有する脂環部分と、アルキリデン基などのメタロセン触媒で重合しないか重合性が劣る内部オレフィン結合（炭素・炭素二重結合）を有する鎖状部分とから構成される化合物が挙げられ、具体的には、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）、5-プロピリデン-2-ノルボルネン、5-ブチリデン-2-ノルボルネン等が挙げられ、これらの中でも、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）が好ましい。その他の脂環族ポリエンとしては、例えば、2-メチル-2,5-ノルボルナジエン、2-エチル-2,5-ノルボルナジエンが挙げられる。

[0137] 脂環族ポリエンは1種単独で、または2種以上組み合わせる用いることができる。

[0138] 《成分[C-2]》

成分[C-2]（炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエン、好ましくは非共役ジエン）としては、例えば、5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）、5-アリル-2-ノルボルネン等の5-アルケニル-2-ノルボルネン；2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン（DCPD）、テトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]デカ-3,8-ジエン等の脂環族ポリエン；1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等の α , ω -ジエンが挙げられ、これらの中でも、5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）、ジシクロペンタジエン（DCPD）、2,5-ノルボルナジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンが好ましく、5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）が特に好ましい。

[0139] これらは1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

[0140] 《構造単位 [C-1] および [C-2] の含有量、ならびに
構造単位 [C-1'] および [C-2'] の含有量》

共重合体 (X) における構造単位 [C-1] および構造単位 [C-2] の合計含有量、ならびに共重合体 (Y) における構造単位 [C-1'] および構造単位 [C-2'] の合計含有量は、それぞれ独立に、その全構造単位 100モル%中、1.0~6.0モル%であり、好ましくは1.0~5.0モル%である。これら構造単位の合計含有量が前記範囲にあると、網目構造の制御を比較的容易に行うことが可能なため、架橋速度を水の蒸発速度と上手くバランスさせることが可能であることから好ましい。前記合計含有量は、¹³C-NMRにより求めることができる。

[0141] 共重合体 (X) および／または共重合体 (Y) は、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) に由来する構造単位を有することが好ましい。共重合体 (X) の全構造単位 100モル%中、または共重合体 (Y) の全構造単位 100モル%中、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) に由来する構造単位の含有量は、それぞれ独立に、好ましくは1~5モル%であり、より好ましくは1~4モル%である。前記構造単位の含有量が前記範囲にあると、架橋反応性の制御を比較的容易に行うことが可能であるとともに、共重合体 (X) および／または共重合体 (Y) を含有するゴム組成物から得られる架橋発泡体が優れたゴム弾性を発現することから好ましい。前記含有量は、¹³C-NMRにより求めることができる。

[0142] 共重合体 (X) および／または共重合体 (Y) は、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) に由来する構造単位を有することが好ましい。共重合体 (X) の全構造単位 100モル%中、または共重合体 (Y) の全構造単位 100モル%中、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) に由来する構造単位の含有量は、それぞれ独立に、好ましくは0.01~0.45モル%であり、より好ましくは0.05~0.40モル%である。前記構造単位の含有量が前記範囲にあると、共重合体 (X) および共重合体 (Y) に適当な分岐

構造を導入でき、ガス抜けを抑制できることから、得られる架橋発泡体の表面平滑性が良好となり、あるいは得られる架橋発泡体の比重が低くなることから好ましい。前記含有量は、 ^{13}C -NMRにより求めることができる。

[0143] 〈共重合体（X）および共重合体（Y）の物性〉

共重合体（X）の135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、2.0～4.0 dL/gであり、好ましくは2.3～4.0 dL/gであり、より好ましくは2.5～4.0 dL/gである。共重合体（X）は混練加工性（ハンドリング性）や架橋発泡体の機械的強度の向上に寄与する成分であり、 $[\eta]$ が前記範囲にあると、良好に押出成形および発泡成形を行うことができ、また得られる架橋発泡体をウェザーストリップスポンジとして用いる場合に良好なシール性が得られることから好ましい。

[0144] 共重合体（Y）の135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、0.8～1.8 dL/gであり、好ましくは1.0～1.8 dL/gであり、より好ましくは1.0～1.6 dL/gである。共重合体（Y）はゴム組成物の流動性の向上に寄与する成分である。 $[\eta]$ が前記範囲にあると、ゴム組成物の流動性に優れ、良好に型発泡成形を行うことができ、また得られる架橋発泡体を自動車用緩衝材・断熱材として用いる場合に良好な力学特性が得られることから好ましい。また、 $[\eta]$ が前記範囲にあると、良好に注入成形を行うことができることから、各部品の高性能化および高機能化に伴い、形状が複雑化されたゴム成形品を得ることができることから好ましい。

[0145] 〈共重合体（X）および共重合体（Y）の具体例〉

共重合体（X）および共重合体（Y）としては、例えば、エチレン・ α -オレフィン・5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）・5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）四元共重合体、エチレン・ α -オレフィン・5-ブチリデン-2-ノルボルネン・5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）四元共重合体、エチレン・ α -オレフィン・4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン・5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）四元共重合体

が好ましく、エチレン・ α -オレフィン・5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）・5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）四元共重合体が特に好ましい。

[0146] 共重合体（X）および共重合体（Y）の一例として、エチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）および5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）から得られる共重合体を取り上げ、上述の各構造単位の含有量の測定方法を説明する。

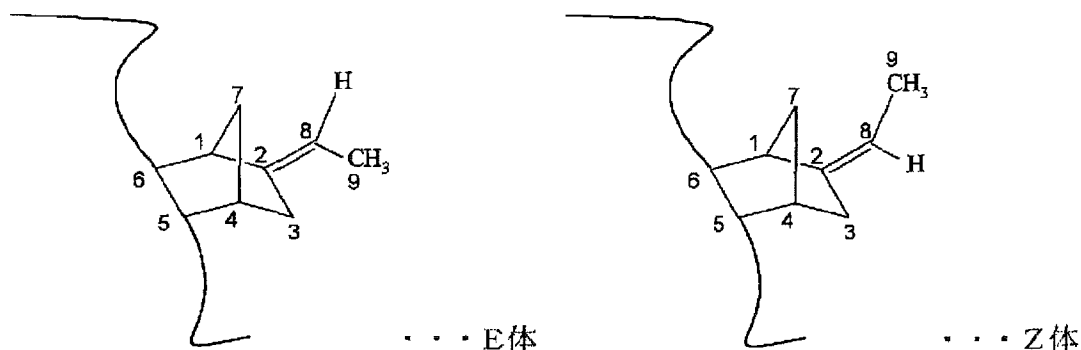
[0147] 上記共重合体の ^{13}C -NMRによる構造（組成）解析は、C. J. Carman、R. A. HarringtonおよびC. E. Wilkesによる「Macromolecules、1977年、第10巻、p.536-544」、Masahiro Kakugo、Yukio Naito、Kooji MizunumaおよびTatsuya Miyatakeによる「Macromolecules、1982年、第15巻、p.1150-1152」、ならびにG. Van der Veldenによる「Macromolecules、1983年、第16巻、p.85-89」に基づいて、VNB共重合体の構造解析は、Harri LasarovおよびTuula T. Pakkanenによる「Macromol. Rapid Commun.、1999年、第20巻、p.356-360」、ならびにHarri LasarovおよびTuula T. Pakkanenによる「Macromol. Rapid Commun.、2001年、第22巻、p.434-438」に基づいて行うことができる。

[0148] 先ず、 ^{13}C -NMRにより、共重合体（X）および共重合体（Y）において、エチレン、プロピレン、ENBおよびVNBに由来するそれぞれのピークの積分値を、下記1）～4）に基づいて求める。

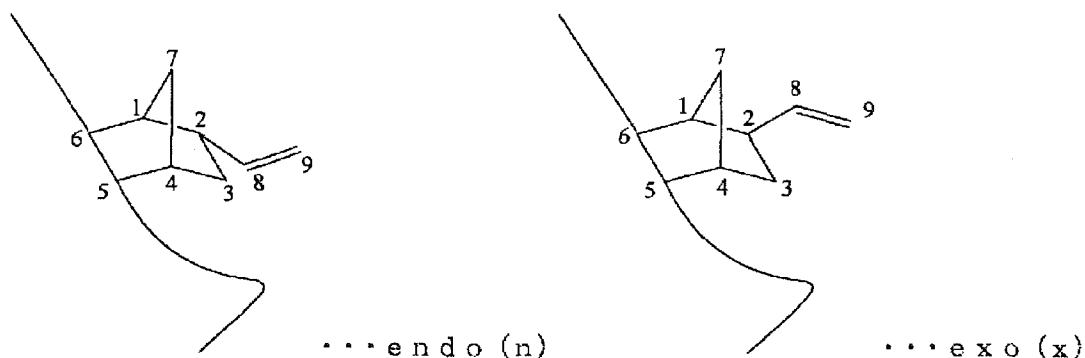
[0149] 1) エチレン : [エチレン連鎖由来ピークの積分値] +
[エチレン-プロピレン連鎖由来ピークの積分値] / 2
2) プロピレン : [プロピレン連鎖由来ピークの積分値] +
[エチレン-プロピレン連鎖由来ピークの積分値] / 2
3) ENB : ENB-3位ピークの積分値
4) VNB : VNB-7位ピークの積分値

共重合体（X）および共重合体（Y）におけるENBに由来する構造単位（E体、Z体）の化学式、およびVNBに由来する構造単位（endo（n）、exo（x））の化学式を以下に示す。

[0150] [化2]



[0151] [化3]



得られた積分値の比より、エチレン、プロピレン、ENBおよびVNBに由来する構造単位のマール％を算出する。なお、マール％への変換はエチレンの分子量を28.05、プロピレンの分子量を42.08、ENBおよびVNBの分子量を120.2として行う。

[0152] 〈共重合体(X)および共重合体(Y)の製造方法〉

共重合体(X)および共重合体(Y)は、上述の成分[A]、成分[B]、成分[C-1]および成分[C-2]を単量体として用い、これらの原料に由来する構造単位を有する共重合体である。

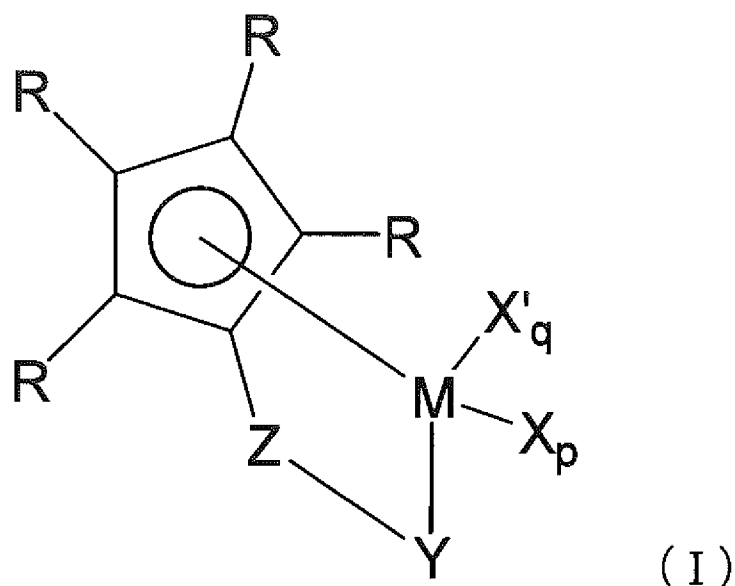
[0153] 共重合体(X)および共重合体(Y)は、それぞれ、主に極限粘度 $[\eta]$ が相違する重合体である。これらの極限粘度 $[\eta]$ は、例えば、重合中における水素の供給量によって調整することができる。

[0154] 共重合体(X)および共重合体(Y)としては、共重合体中の組成制御を比較的容易に行うことが可能であることから、式(I)、(II)または(III

) で表されるメタロセン触媒を用いて製造される共重合体が好ましい。

[0155] なお、以下の各式の説明において、炭素数 1～20 のヒドロカルビルとしては、例えば、メチル、エチル、ブチルなどの直鎖状アルキル；*t*-ブチル、ネオペンチルなどの分岐状アルキルが挙げられる。炭素数 1～20 のヒドロカルビルオキシとしては、例えば、メチルオキシ、エチルオキシ、ブチルオキシなどの直鎖状アルキルオキシ、*t*-ブチルオキシ、ネオペンチルオキシなどの分岐状アルキルオキシが挙げられる。炭素数 1～20 のハロゲン化アルキルとしては、例えば、前記直鎖状アルキルや分岐状アルキルをクロル化、臭素化、フッ素化してなる基が挙げられる。ハロゲン化アリールとしては、例えば、クロル化フェニル、クロル化ナフチルが挙げられる。

[0156] [化4]



式 (I) 中、各 R は、それぞれ独立に、ヒドロカルビル、ハロヒドロカルビル、シリル、ゲルミルおよびこれらの組み合わせから選ばれる基または水素原子であり、前記基が含有する水素原子以外の原子の数は 20 個以下である。

[0157] M は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。

[0158] Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*-$ または $-PR^*-$ である。

[0159] R^* は、水素原子、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シリル、ハロ

ゲン化アルキルまたはハロゲン化アリールであり、 R^* が水素原子でない場合は、 R^* は20個までの水素原子以外の原子を含有する。

[0160] Zは、ホウ素または14族元素を含有し、かつ窒素、リン、硫黄または酸素を含有する2価の基であり、前記2価の基が含有する水素原子以外の原子の数は60個以下である。

[0161] Xは、Xが複数存在する場合はそれぞれ独立に、原子の数が60個以下のアニオン性配位子である（ただし、 π 電子が非局在化した環状配位子を除く。）。 X' は、 X' が複数存在する場合はそれぞれ独立に、原子の数が20個以下の中性の連結化合物である。

[0162] pは、0、1または2である。

[0163] qは、0または1である。

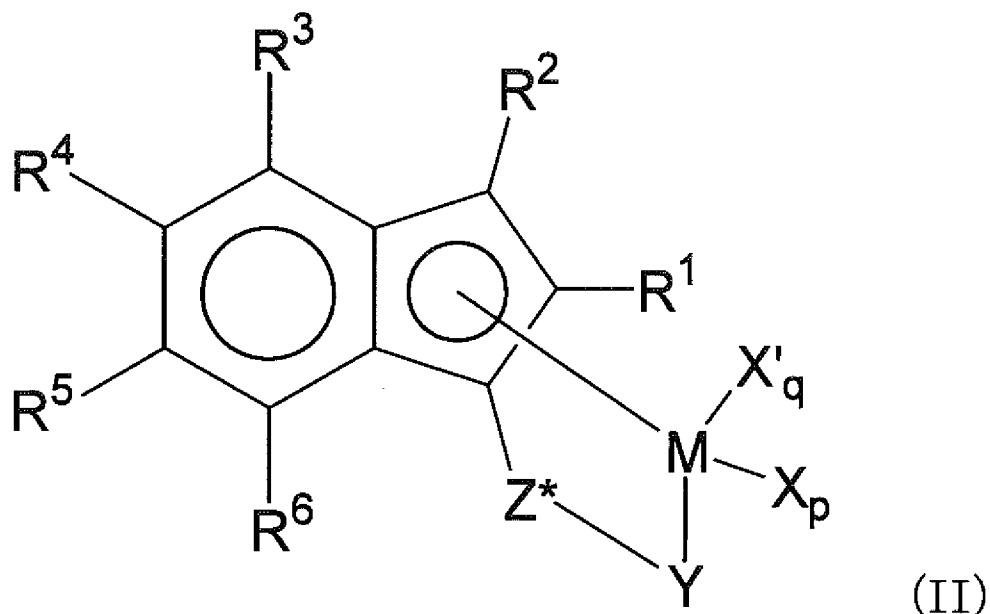
[0164] ただし、pが2かつqが0の場合、Mは+4の酸化状態にあり、Xはハライド、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ジ（ヒドロカルビル）アミド、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィド、ヒドロカルビルスルフィド、シリル、これらのハロ置換誘導体、ジ（ヒドロカルビル）アミノ置換誘導体、ヒドロカルビルオキシ置換誘導体およびジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ置換誘導体から選ばれるアニオン性配位子であり、前記Xの水素原子以外の原子の数は20個以下である。

[0165] また、pが1かつqが0の場合、Mが+3の酸化状態にあって、Xがアリル、2-（N，N'-ジメチルアミノメチル）フェニルおよび2-（N，N'-ジメチル）アミノベンジルから選ばれるアニオン性安定化配位子であるか、あるいはMが+4の酸化状態にあって、Xが2価共役ジエン誘導体でMとメタラシクロペンテン環を形成する。

[0166] また、pが0かつqが1の場合、Mは+2の酸化状態にあり、 X' は1以上のヒドロカルビルで置換されてもよい中性の共役または非共役ジエンで、かつ炭素原子を40個以下の数で含有し、Mと π 錯体を形成する。

[0167]

[化5]



式 (II) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキルであり、 R^1 および R^2 の少なくとも 1 つは水素原子ではない。 R^3 ～ R^6 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキルである。また、 R^1 ～ R^6 は互いに結合して環を形成してもよい。

[0168] M は、チタンである。

[0169] Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*-$ または $-PR^*-$ である。

[0170] Z^* は、 $-SiR^*_2-$ 、 $-CR^*_2-$ 、 $-SiR^*_2SiR^*_2-$ 、 $-CR^*_2CR^*_2-$ 、 $-CR^*=CR^*-$ 、 $-CR^*_2SiR^*_2-$ または $-GeR^*_2-$ である。

[0171] R^* は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シリル、ハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アリールであり、 R^* が水素原子でない場合は、 R^* は 20 個までの水素原子以外の原子を含有する。 Z^* が有する 2 つの R^* (R^* が水素原子でない場合) は相互に結合して環を形成してもよく、 Z^* 中の R^* と Y 中の R^* とは相互に結合して環を形成してもよい。

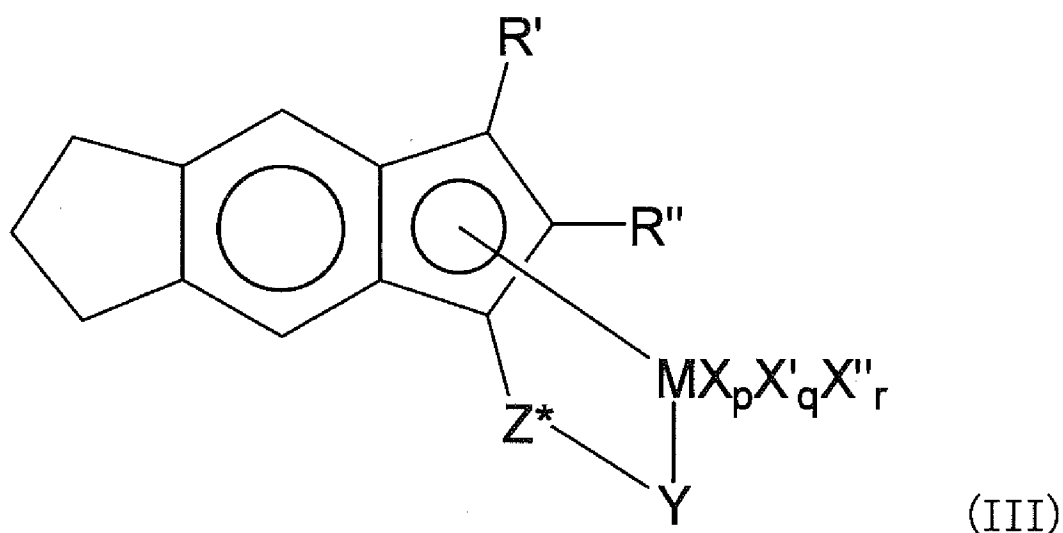
[0172] p は、0、1 または 2 である。

[0173] q は、0 または 1 である。

[0174] ただし、 p が 2 の場合、 q は 0 であり、 M は +4 の酸化状態にあり、 X はそれぞれ独立にメチルまたはベンジルである。また、 p が 1 の場合、 q は 0

であり、Mは+3の酸化状態にあり、Xは2-(N、N'-ジメチル)アミノベンジルであるか、あるいはMは+4の酸化状態にあり、Xは1,3-ブタジエニルである。また、pが0の場合、qは1であり、Mは+2の酸化状態にあり、Xは1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエンまたは1,3-ペンタジエンである。

[0175] [化6]



式 (III) 中、R' は、水素原子、ヒドロカルビル、ジ (ヒドロカルビル) アミノまたはヒドロカルビレンアミノであり、水素原子以外の前記 R' の炭素数は 1 ~ 20 である。

[0176] R'' は、水素原子または炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルである。

[0177] M は、チタンである。

[0178] Y は、-O-、-S-、-NR*-、-PR*-、-NR₂*または-PR₂*である。

[0179] Z* は、-SiR₂*-、-CR₂*-、-SiR₂*SiR₂*-、-CR₂*CR₂*-、-CR*=CR*-、-CR₂*SiR₂*-または-GeR₂*-である。

[0180] R* は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シリル、ハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アリールであり、水素原子以外の前記 R* は原子番号 2 ~ 20 までの原子を含み、Z* が有する 2 つの R* (R* が水素原子でない場合) は相互に結合して環を形成してもよく、Z* 中の

R*とY中のR*とは相互に結合して環を形成してもよい。

[0181] Xは、 π 電子が非局在化した環状配位子を除く、原子数60以下の一価のアニオン性配位子である。X'は、原子数20以下の中性の連結基である。X''は、原子数60以下の二価のアニオン性配位子である。pは、0、1または2である。qは、0または1である。rは、0または1である。

[0182] pが2の場合、qおよびrは0であり、Mは+4の酸化状態（但し、Yが $-NR_2^*$ または $-PR_2^*$ である場合を除く）、またはMは+3の酸化状態（但し、Yが $-NR_2^*$ または $-PR_2^*$ である）であり、Xはハライド基、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、ジ（ヒドロカルビル）アミド基、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィド基、ヒドロカルビルスルフィド基およびシリル基、これらの基がハロゲン置換された基、これらの基がジ（ヒドロカルビル）アミノ置換された基、これらの基がヒドロカルビルオキシ置換された基ならびにこれらの基がジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ置換された基よりなる群から選択されるアニオン性配位子であり、前記基は原子番号2～30までの原子を含む。

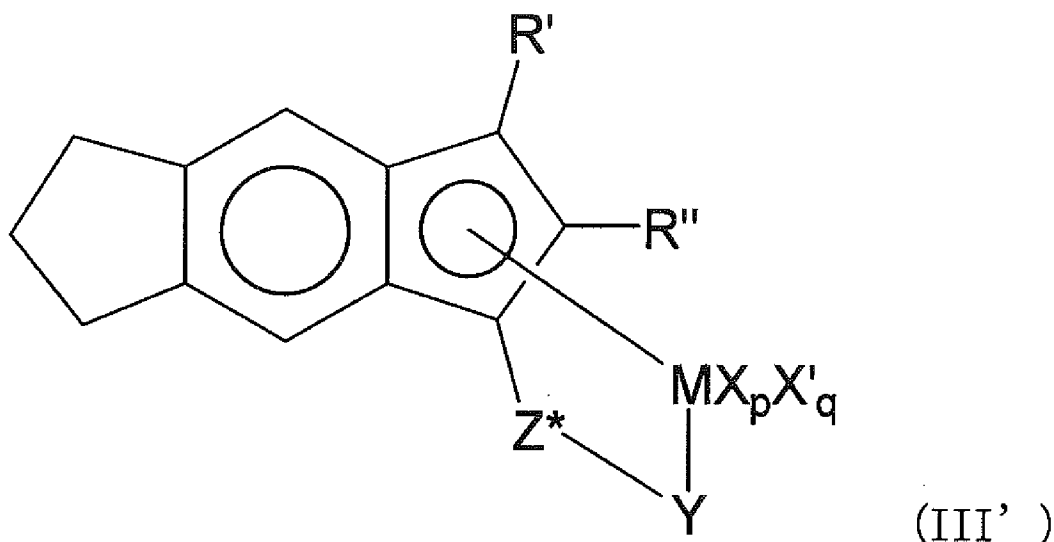
[0183] rが1の場合、pおよびqは0であり、Mは+4の酸化状態であり、X''はヒドロカルバジル基、オキシヒドロカルビル基およびヒドロカルビレンジオキシ基よりなる群から選択されるジアニオン性配位子であり、前記X''は原子番号2～30までの原子を有する。pが1の場合、qおよびrは0であり、Mは+3の酸化状態であり、Xは、アリル基、2-（N，N-ジメチルアミノ）フェニル基、2-（N，N-ジメチルアミノメチル）フェニル基および2-（N，N-ジメチルアミノ）ベンジル基よりなる群から選択されるアニオン性安定化配位子である。pおよびrが0の場合、qは1であり、Mは+2の酸化状態であり、X'は、任意に1以上のヒドロカルビル基で置換された、中性の共役ジエンまたは中性の非共役ジエンであり、前記X'は炭素の原子数が40以下であり、Mと $\pi-\pi$ 相互作用による結合を形成する。

[0184] より好ましい態様としては、式（III）中、pが2であり、qおよびrが0である場合、Mは+4の酸化状態であり、Xは各々独立にメチル、ベンジル

またはハライドであり、 p および q が0である場合、 r は1であり、 M は+4の酸化状態であり、 X'' は M とメタラシクロペンテン環を形成する1, 3-ブタジエニルであり、 p が1である場合、 q および r は0であり、 M は+3の酸化状態であり、 X は2-(N , N -ジメチルアミノ)ベンジルであり、 p および r が0である場合、 q は1であり、 M は+2の酸化状態であり、 X' は1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンまたは1, 3-ペンタジエンである。

[0185] 式 (III) の中でも、式 (III') で表される化合物が特に好ましい。

[0186] [化7]



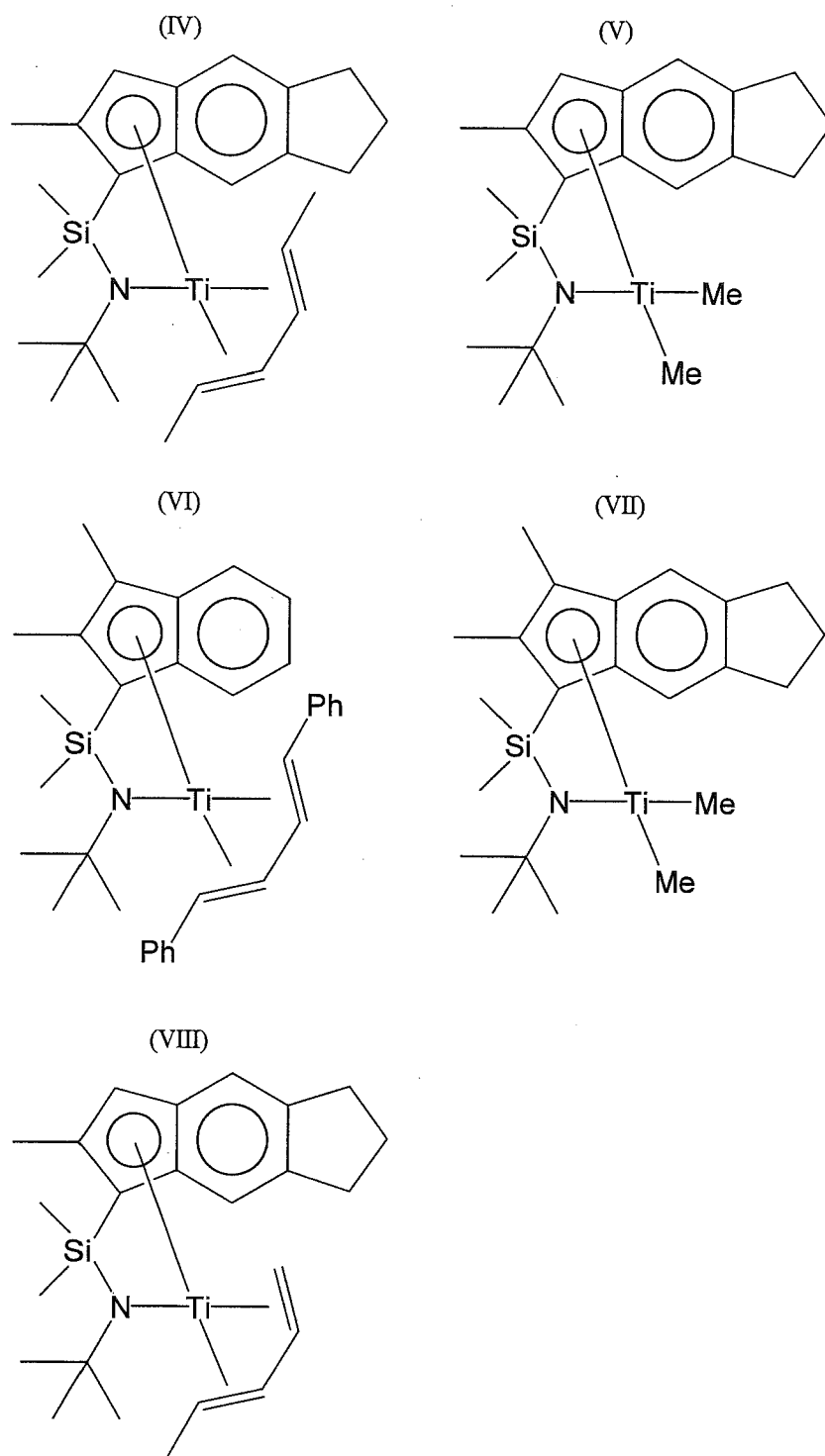
式 (III') 中、 R' および R'' はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルであり、 R' は好ましくは水素原子またはメチルあり、特に好ましくは水素原子であり、 R'' は好ましくは水素原子またはメチルであり、特に好ましくはメチルである。 M はチタンであり、 Y は $-NR^*-$ であり、 Z^* は $-SiR^*_2-$ であり、前記 R^* はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルであり、 p および q のうち一方は 0 であり、他方は 1 であり、 p が 0 かつ q が 1 である場合は、 M は +2 の酸化状態にあり、 X' は 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンまたは 1, 3-ペンタジエンであり、 p が 1 かつ q が 0 である場合は、 M は +3 の酸化状態にあり、 X は

2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジルである。

[0187] 上記式(I)、式(II)または式(III)で表される化合物としては、例えば、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(II) 2,4-ヘキサジエン(式(IV)で表される化合物)、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(IV)ジメチル(式(V)で表される化合物)、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(II) 1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン(式(VI)で表される化合物)、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2,3-ジメチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(IV)ジメチル(式(VII)で表される化合物)、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(II) 1,3-ペンタジエン(式(VIII)で表される化合物)が好ましく、これらの中でも、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(II) 1,3-ペンタジエン(式(VIII)で表される化合物)が特に好ましい。

[0188]

[化8]



上記式 (I)、式 (II) または式 (III) で表される化合物、好ましくは式 (III') で表される化合物、特に好ましくは上記式 (VIII) で表される化合物を用いると、共重合体 (X) および共重合体 (Y) を得るための重合反応

が、非共役ポリエン（成分〔C-1〕および成分〔C-2〕）の共重合性、特に非共役ポリエン〔C-2〕の末端の二重結合の共重合性に優れ、例えばVNB末端の二重結合を効率よく取り込み、分岐を高い割合で導入することができる。また、得られる共重合体（X）および共重合体（Y）の分子量分布および組成分布は狭く、非常に均一な分子構造を有する共重合体を調製することができるため、分岐生成に伴い懸念される、成形体表面のゲル状ブツの形成が顕著に抑制される。その結果、このような共重合体（X）および／または共重合体（Y）を含んでなる架橋発泡体は、ゲル状ブツを含まないためにその表面外観に優れ、また形状保持性に優れるため生産安定性も良好である。

[0189] これらの触媒は、例えば、国際公開第98／49212号パンフレットに開示された方法のように、周知の合成方法を用いて調製することができる。

[0190] 共重合体（X）および共重合体（Y）の製造には、好ましくは上記メタロセン触媒を用いる。より詳しくは、共重合体（X）および共重合体（Y）は、上記メタロセン触媒を主触媒とし、ホウ素化合物および／または有機アルミニウム化合物を共触媒として用い、ヘキサン等の脂肪族炭化水素を溶媒とし、攪拌機付き反応器を用いた連続法またはバッチ法によって製造することができる。

[0191] ホウ素化合物としては、例えば、

トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（水素化タローアルキル）メチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（*sec*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N-ジメチルアニリニウム *n*

ーブチルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムベンジルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（4－（t－ブチルジメチルシリル）－2，3，5，6－テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（4－（トリイソプロピルシリル）－2，3，5，6－テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムペンタフルオロフェノキシトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチル－2，4，6－トリメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（2，3，4，6－テトラフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（2，3，4，6－テトラフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（2，3，4，6－テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（2，3，4，6－テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジエチルアニリニウムテトラキス（2，3，4，6－テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチル－2，4，6－トリメチルアニリニウムテトラキス（2，3，4，6－テトラフルオロフェニル）ボレート；

ジアルキルアンモニウム塩、例えば、ジ－（i－プロピル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n－ブチル）アンモニウムテトラキス（2，3，4，6－テトラフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（t－ブチル）アンモニウムテトラキス（2，3，4，6－テトラフルオロフェニル）ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

三置換されたホスホニウム塩、例えば、トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（o－トリル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（2，6－ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート

;

二置換されたオキソニウム塩、例えば、ジフェニルオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（*o*-トリル）オキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、及びジ（2, 6-ジメチルフェニル）オキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

二置換されたスルホニウム塩、例えば、ジフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（*o*-トリル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（2, 6-ジメチルフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；
が挙げられる。

[0192] 有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリイソブチルアルミニウム（以下「TIBA」ともいう。）等のトリアルキルアルミニウム化合物が挙げられる。

[0193] 反応温度は、高温でも触媒が失活しないので、100℃まで上げることができる。重合圧力は、通常0MPaを超えて8MPa以下（ゲージ圧）、好ましくは0MPaを超えて5MPa以下（ゲージ圧）の範囲である。

[0194] 反応時間（共重合が連続法で実施される場合は平均滞留時間）は、触媒濃度および反応温度などの条件によって異なるが、通常0.5分間～5時間、好ましくは10分間～3時間である。さらに、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

[0195] 成分[A]と成分[B]とのモル（仕込み）比（[A]/[B]）は、通常25/75～80/20、好ましくは30/70～70/30である。

[0196] 成分[A]と成分[C-1]とのモル（仕込み）比（[A]/[C-1]）は、通常70/30～99/1、好ましくは80/20～98/2である。

[0197] 成分[A]と成分[C-2]とのモル（仕込み）比（[A]/[C-2]）は、通常70/30～99.9/0.1、好ましくは80/20～99.

8/0. 2である。

[0198] 上記触媒を用いて重合することによって、二重結合を有する非共役ポリエン等が高い転化率で共重合され、得られる共重合体に適量の長鎖分岐を導入することができるので好ましい。

[0199] 共重合体（X）および共重合体（Y）以外の共重合体（I-1）

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（I-1）としては、共重合体（X）および共重合体（Y）の他、例えば、これら以外のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、具体的にはエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム三元共重合体が挙げられる。

[0200] エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム三元共重合体としては、例えば、エチレンに由来する構造単位と、炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位と、非共役ポリエンに由来する構造単位とを有する共重合体が挙げられる。

[0201] 上記三元共重合体において、エチレンに由来する構造単位の含有量は、その全構造単位100モル%中、通常50～89モル%であり、好ましくは55～84モル%である。

[0202] 上記三元共重合体において、炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位の含有量は、その全構造単位100モル%中、通常10～49モル%であり、好ましくは15～44モル%である。

[0203] 上記三元共重合体において、非共役ポリエンに由来する構造単位の含有量は、その全構造単位100モル%中、通常1～5モル%であり、好ましくは1～4モル%である。

[0204] これらの含有量は、 ^{13}C -NMRにより求めることができる。

[0205] 炭素数3～20の α -オレフィンとしては、共重合体（X）および共重合体（Y）の説明で例示した炭素数3～20の α -オレフィン（成分[B]）が挙げられ、好ましい例も同様であり、非共役ポリエンとしては、共重合体（X）および共重合体（Y）の説明で例示した炭素・炭素二重結合のうちメ

タロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエン（成分〔C-1〕）が挙げられ、好ましい例も同様である。

[0206] 本発明の第1態様のゴム組成物では、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム三元共重合体の135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、通常2.0～4.0 dL/gであり、好ましくは2.3～4.0 dL/gであり、より好ましくは2.5～4.0 dL/gである。

[0207] 本発明の第2態様のゴム組成物では、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム三元共重合体の135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.8～1.8 dL/gであり、好ましくは1.0～1.8 dL/gであり、より好ましくは1.0～1.6 dL/gである。

[0208] エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム三元共重合体としては、例えば、エチレン・ α -オレフィン・5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）三元共重合体が挙げられ、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）三元共重合体が特に好ましい。

[0209] エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム三元共重合体は、共重合体（X）および共重合体（Y）の製造方法に準じて、製造することができる。

[0210] 〈高分子化合物（A）〉

本発明のゴム組成物は、高分子化合物（A）を含有する。

[0211] 本発明のゴム組成物において、高分子化合物（A）は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは0.001～30質量部、より好ましくは0.002～20質量部、更に好ましくは0.002～10質量部の量で含まれる。高分子化合物（A）の含有量が前記範囲にあると水（B）の原料ゴム組成物に対する均一分散性に優れる。高分子化合物（A）の含有量が前記範囲を上回ると高分子化合物（A）が凝集してしまい、異物となってしまう問題が生じることがあり、前記範囲を下回ると高分子化合物（A）が水（B）を十分に保持できないために、均一なゴム組成

物が得られないことがある。

[0212] 〈水 (B)〉

本発明のゴム組成物は、水 (B) を含有する。

[0213] 本発明のゴム組成物において、水 (B) によって高分子化合物 (A) がハイドロゲル化されていると考えられる。水 (B) は、水を主要成分として含む液体 (分散液体) としてゴム組成物中に含まれる限り、特に制限されない。分散液体としては、例えば、水自体 (例：蒸留水、イオン交換水などの純水、水道水)、水溶液、含水液体 (例：水と一価または多価アルコール等との混合液体) が挙げられる。本発明では、加熱によって共重合体 (I-1) などのゴム成分 (I) 中に均一分散した水 (B) が蒸発することにより、本発明のゴム組成物が発泡する。

[0214] 本発明のゴム組成物において、水 (B) は、ゴム成分 (I) 100質量部に対して、好ましくは0.5～300質量部、より好ましくは1～300質量部、更に好ましくは1～100質量部、特に好ましくは1～50質量部の量で含まれる。水 (B) の含有量が前記範囲にあると発泡ガス発生量の点で好ましく、前記範囲を上回ると原料ゴム組成物中に水 (B) が均一に分散されず、加工性を著しく悪化させる不具合が生じることがあり、前記範囲を下回ると発泡体の比重が十分に下がらない不具合が生じることがある。

[0215] 〈発泡剤 (II)〉

発泡剤 (II) は、上述した発泡剤 A である。

[0216] 本発明のゴム組成物において、発泡剤 (II) の含有量 (配合量) は、ゴム成分 (I) 100質量部に対して、通常0.5～300質量部、好ましくは1～300質量部、より好ましくは1～100質量部、特に好ましくは1～50質量部である。

[0217] 本発明の第1態様、第2態様および第3態様のゴム組成物において、発泡剤 (II) の含有量 (配合量) は、共重合体 (I-1) 100質量部に対して、通常0.5～300質量部、好ましくは1～300質量部、より好ましくは1～100質量部、特に好ましくは1～50質量部である。

[0218] 発泡剤（II）の含有量が上記範囲にあると、発泡ガス発生量の点で好ましい。

[0219] 更に本発明の第1態様のゴム組成物では、ゴム成分として特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（X）を用いているので、成形体表層からのガス抜けを抑制でき、したがって外観および軽量性に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0220] 更に本発明の第2態様のゴム組成物では、ゴム成分として特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（Y）を用いているので、金型近傍におけるガス抜けを抑制でき、したがって軽量性に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0221] 更に本発明の第3態様のゴム組成物では、ゴム成分として特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（X）および（Y）を併用しているので、成形体端部の表層などにおけるガス抜けを抑制でき、したがって外観および軽量性に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0222] 〈他の成分〉

本発明のゴム組成物は、上述の成分のほか、他の成分を含有してもよい。他の成分としては、例えば、発泡剤（II）以外の発泡剤（以下「他の発泡剤」ともいう。）、発泡助剤、架橋剤、加硫促進剤、架橋助剤、補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤（安定剤）、加工助剤、活性剤、吸湿剤が挙げられる。

[0223] 《他の発泡剤》

他の発泡剤としては、例えば、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機発泡剤；N，N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N，N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、4，4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）等のヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4，4'-ジフェニルジスルホニルアジド等のアジド化合物などの有機発泡剤が挙げられる。

[0224] 他の発泡剤の市販品としては、例えば、ビニホールAC#LQ（商品名；永和化成工業（株） アゾジカルボンアミド（略号ADCA））、ネオセルボンN#1000SW（商品名；永和化成工業（株） 4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）（略号OBSh））、セルラーD（商品名；永和化成工業（株） N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン（略号DPT））が挙げられる。

[0225] 他の発泡剤は本発明の目的等を考慮すると配合しない方が好ましいが、本発明の目的を阻害しない範囲であれば配合することもできる。具体的には、他の発泡剤の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、より好ましくは10質量部以下であり、他の発泡剤はゴム組成物には配合しないことが特に好ましい。

[0226] 《発泡助剤》

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、他の発泡剤とともに発泡助剤を配合してもよい。発泡助剤は、他の発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの作用を示す。発泡助剤としては、例えば、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸、前記有機酸の塩、尿素、尿素誘導体が挙げられる。発泡助剤の市販品としては、例えば、セルペーストK5（商品名；永和化成工業（株） 尿素）、FE-507（商品名；永和化成工業（株） 重曹）が挙げられる。発泡助剤の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは7質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。

[0227] 《架橋剤》

本発明のゴム組成物は、架橋せずに使用することもできるが、通常は架橋して架橋発泡体として使用することが好ましい。架橋剤としては、イオウ化合物、有機過酸化物、フェノール樹脂、オキシム化合物が挙げられる。

[0228] イオウ化合物としては、例えば、イオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジチオカルバミン酸セレンが挙げられ、イオウ、テ

トラメチルチウラムジスルフィドが好ましい。

[0229] イオウ化合物の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.3～5質量部、さらに好ましくは0.3～3質量部である。イオウ化合物の配合量が前記範囲にあると、ゴム組成物が優れた架橋特性を示し、得られる架橋発泡体の表面のブルームがない点で好ましい。

[0230] 有機過酸化物としては、例えば、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチルー2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチルー2,5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチルー2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ジブチルヒドロペルオキシドが挙げられ、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好ましい。

[0231] 有機過酸化物の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100gに対して、好ましくは1/500～1/20モル、より好ましくは1/300～1/50モル、さらに好ましくは1/200～1/50モルである。有機過酸化物の含有量が前記範囲にあると、ゴム組成物が優れた架橋特性を示し、得られる架橋発泡体の表面のブルームがない点で好ましい。

[0232] 《加硫促進剤》

架橋剤としてイオウ化合物を使用する場合、加硫促進剤の併用が好ましい。

[0233] 加硫促進剤としては、例えば、

N-シクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド（例：「サンセラーCM」（商品名；三新化学工業（株）製））、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール（例：「サンセラーM」（商品名；三新化学工業（株）製））、2-（4-モ

ルホリノジチオ)ペンゾチアゾール(例:「ノクセラーMDB-P」(商品名;大内新興化学工業(株)製))、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルフォリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩(例:「サンセラーHM」(商品名;三新化学工業(株)製))等のチアゾール系;

ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン等のグアニジン系;アセトアルデヒド-アニリン縮合物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物等のアルデヒドアミン系;2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系;ジエチルチオウレア、ジブチルチオウレア等のチオウレア系;

テトラメチルチウラムモノスルフィド(例:「ノクセラーTS」(商品名;大内新興化学工業(株)製))、テトラメチルチウラムジスルフィド(例:「サンセラーTT」(商品名;三新化学工業(株)製))、テトラエチルチウラムジスルフィド(例:「サンセラーTET」(商品名;三新化学工業(株)製))、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド(例:「サンセラーTRA」(商品名;三新化学工業(株)製))、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド(例:「ノクセラーTOT」(商品名;大内新興化学工業(株)製))等のチウラム系;

ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(例:「サンセラーPZ」(商品名;三新化学工業(株)製))、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛(例:「サンセラーBZ」(商品名;三新化学工業(株)製))、ジエチルジチオカルバミン酸テルル(例:「サンセラーTE」(商品名;三新化学工業(株)製))、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(例:「ノクセラーZTC」(商品名;大内新興化学工業(株)製))等のジチオ酸塩系;

エチレンチオ尿素(例:「サンセラー22-C」(商品名;三新化学工業(株)製))、N,N'-ジブチルチオ尿素(例:「サンセラーBUR」(商

品名；三新化学工業（株）製）等のチオウレア系；ジブチルキサトゲン酸亜鉛等のザンテート系が挙げられる。

[0234] 加硫促進剤の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.3～7質量部、さらに好ましくは0.5～5質量部である。加硫促進剤の配合量が前記範囲にあると、ゴム組成物が優れた架橋特性を示し、得られる架橋発泡体の表面のブルームがない点で好ましい。

[0235] 《架橋助剤》

架橋助剤は、その用途により適宜選択でき、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。架橋助剤としては、例えば、酸化マグネシウム、亜鉛華（例：「META-Z102」（商品名；井上石灰工業（株）製）などの酸化亜鉛）；p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム化合物；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のアクリル化合物；ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル化合物；その他マレイミド化合物；ジビニルベンゼンが挙げられる。架橋助剤の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは0.5～10質量部である。

[0236] 《補強剤および無機充填剤》

本発明のゴム組成物には、ゴム組成物の引張強度、引裂強度、耐摩耗性等の機械的性質を向上させるために、補強剤および／または無機充填剤を配合してもよい。

[0237] 補強剤としては、例えば、市販されている「旭#55G」、「旭#50G」および「旭#50HG」（商品名；旭カーボン（株）製）、「シースト（商品名）」シリーズ：SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック（東海カーボン（株）製）、これらカーボンブラックをシランカップリング剤等で表面処理したもの、シリカ、活性炭酸カルシウム、微粉タルク、微粉ケイ酸が挙げられる。これ

らの中でも、「旭#55G」、「旭#50G」、「旭#50HG」、「シートHAF」のカーボンブラックが好ましい。

[0238] 無機充填剤としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーが挙げられる。これらの中でも、重質炭酸カルシウムが好ましい。重質炭酸カルシウムとしては、例えば、市販されている「ホワイトンSB」（商品名；白石カルシウム（株））が挙げられる。

[0239] 補強剤および無機充填剤の配合量の合計は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対し、好ましくは1～300質量部、より好ましくは10～250質量部、さらに好ましくは10～200質量部である。配合量が前記範囲にあると、ゴム組成物の混練加工性や、得られる発泡体の機械的性質（例：強度、柔軟性）および圧縮永久歪みに優れる点で好ましい。

[0240] 《軟化剤》

軟化剤は、その用途により適宜選択でき、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。軟化剤としては、例えば、プロセスオイル（例：「ダイアナプロセスオイル PW-380」（商品名；出光興産（株）製）、「ダイアナプロセスオイル PS-430」（商品名；出光興産（株）製））、潤滑油、パラフィン油、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；マシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸またはその塩；ナフテン酸、パイン油、ロジンまたはその誘導体；テルペン樹脂、石油樹脂、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系軟化剤；その他、マイクロクリスタリンワックス、液状チョコレート、炭化水素系合成潤滑油、トール油、サブ（ファクチス）が挙げられる。これらの中でも、石油系軟化剤が好ましく、プロセスオイル

が特に好ましい。

[0241] 軟化剤の配合量は、その用途により適宜選択でき、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは250質量部以下、より好ましくは200質量部以下、より好ましくは150質量部以下である。

[0242] 《老化防止剤（安定剤）》

本発明のゴム組成物に、老化防止剤を配合することにより、製品寿命を長くすることができる。老化防止剤としては、従来公知の老化防止剤、例えばアミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、イオウ系老化防止剤が挙げられる。老化防止剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

[0243] 老化防止剤としては、具体的には、フェニルブチルアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン等の芳香族第2アミン系老化防止剤；ジブチルヒドロキシルエン、テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメート]メタン等のフェノール系老化防止剤；ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル]スルフィド等のチオエーテル系老化防止剤；ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等のジチオカルバミン酸塩系老化防止剤；2-メルカプトベンゾイルイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等のイオウ系老化防止剤が挙げられる。

[0244] 老化防止剤の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは0.5～10質量部、より好ましくは0.5～7質量部、さらに好ましくは1～5質量部である。老化防止剤の配合量が前記範囲にあると、得られる架橋発泡体の表面のブルームがなく、さらに架橋阻害が発生しない点で好ましい。

[0245] 《加工助剤》

加工助剤としては、一般的にゴム組成物に配合される加工助剤を広く使用

することができる。例えば、例えば、脂肪酸誘導体（例：「ストラクトールWB16」、「ストラクトールWB212」（商品名；エスアンドエス・ジャパン（株）製））、リシノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、エステル類が挙げられ、脂肪酸誘導体、ステアリン酸が好ましい。

[0246] 加工助剤の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは7質量部以下である。加工助剤の配合量が前記範囲にあると、得られる架橋発泡体の表面のブルームがなく、さらに架橋阻害が発生しない点で好ましい。

[0247] 《活性剤》

活性剤は、その用途により適宜選択でき、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。活性剤としては、例えば、ジ-n-ブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノエラノールアミン、「アクチングB」（商品名；吉富製薬（株）製）、「アクチングSL」（商品名；吉富製薬（株）製）などのアミン類；ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（例：「PEG#4000」（ライオン（株）製））、レシチン、トリアリレートメリテート、脂肪族および芳香族カルボン酸の亜鉛化合物（例：「Struktol activator 73」、「Struktol IB531」および「Struktol FA541」（商品名；Schill & Seilacher社製））などの活性剤；「ZEONET ZP」（商品名；日本ゼオン（株）製）などの過酸化亜鉛調整物；クタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、合成ハイドロタルサイト、特殊四級アンモニウム化合物（例：「アーカード2HT-F」（商品名；ライオン・アクゾ（株）製））などが挙げられる。これらの中でも、ポリエチレングリコール（例：「PEG#4000」（ライオン（株）製））、「アーカード2HT-F」が好ましい。

[0248] 活性剤の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量

部に対して、好ましくは0.3～5質量部、より好ましくは0.3～3質量部、さらに好ましくは0.5～3質量部である。

[0249] 《吸湿剤》

吸湿剤は、その用途により適宜選択でき、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。活性剤としては、例えば、酸化カルシウム（例：「ベスタ18」（商品名；井上石灰工業（株）製））、シリカゲル、硫酸ナトリウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、ホワイカーボンが挙げられる。これらの中でも、酸化カルシウムが好ましい。

[0250] 吸湿剤の配合量は、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）100質量部に対して、好ましくは0.5～20質量部、好ましくは0.5～15質量部、さらに好ましくは1～15質量部である。

[0251] 《ゴム組成物の調製方法》

本発明のゴム組成物は、一般的なゴム配合物の調製方法によって調製することができる。例えば、ミキサー、ニーダー等の従来公知の混練機を用いて、共重合体（I-1）などのゴム成分（I）および必要に応じて他の成分を所定の温度および時間（例：80～200℃、3～30分）で混練した後、得られた混練物に発泡剤（II）ならびに必要に応じて架橋剤および加硫促進剤などを加えて、ロールを用いて所定の温度および時間（例：ロール温度30～80℃、1～30分間）で混練することにより、本発明のゴム組成物を調製することができる。

[0252] 上記ゴム組成物は、混練機での加工性、押出成形性、型成形性および注入成形性等に優れる。本発明の第1態様のゴム組成物は、混練機での加工性、押出発泡成形性に優れており、押出発泡成形用途に好適に用いられる。本発明の第2態様のゴム組成物は、混練機での加工性、型発泡成形性に優れており、型発泡成形用途に好適に用いられる。本発明の第3態様のゴム組成物は、混練機での加工性、注入成形性に優れており、注入成形用途に好適に用いられる。

[0253]

〔発泡体〕

本発明の発泡体は、上述のゴム組成物を発泡して得られる。本発明の発泡体は、形状保持やゴム弾性の観点から、上述のゴム組成物を架橋および発泡して得られる架橋発泡体であることが好ましい。

[0254] 以下では、本発明の第 i 態様のゴム組成物を発泡して得られる（架橋）発泡体を、「本発明の第 i の（架橋）発泡体」ともいい、その製造方法を「第 i の実施態様」ともいう（ i は 1～3 の整数である。）。

[0255] 本発明の第 1 態様の発泡体は、形状保持やゴム弾性の観点から、上述の本発明の第 1 態様のゴム組成物を架橋および発泡して得られる架橋発泡体であることが好ましい。

[0256] 本発明の第 2 態様の発泡体は、型流動保持やゴム弾性の観点から、上述の本発明の第 2 態様のゴム組成物を架橋および発泡して得られる架橋発泡体であることが好ましい。

[0257] 本発明の第 3 態様の発泡体は、形状保持やゴム弾性の観点から、上述の本発明の第 3 態様のゴム組成物を架橋および発泡して得られる架橋発泡体であることが好ましい。

[0258] 発泡方法としては、例えば、上述のゴム組成物を加熱することにより組成物中（発泡剤（II）中）の水（B）を蒸発させる方法が挙げられる。水の蒸発温度および架橋反応温度の観点から、加熱温度は、通常 100～300℃であり、加熱時間は、通常 1～30 分間、好ましくは 3～30 分間、さらに好ましくは 3～20 分間である。加熱方法としては、例えば、ゴム組成物を後述の加熱形態の加熱槽に導入すればよい。

[0259] 水の蒸発温度および架橋反応温度の観点から、第 1 の実施態様では加熱温度は、通常 130～300℃、好ましくは 140～280℃、さらに好ましくは 150～270℃であり、第 2 の実施態様では加熱温度は、通常 100～300℃、好ましくは 110～280℃、さらに好ましくは 120～270℃であり、第 3 の実施態様では加熱温度は、通常 100～300℃、好ましくは 110～280℃であり、さらに好ましくは 120～270℃である。

- [0260] 架橋および発泡方法としては、例えば、架橋剤を含有するゴム組成物（例：本発明の第1態様または第3態様のゴム組成物）を所望形状に予備成形し、（i）ここで予備成形と同時に加熱する方法、（ii）予備成形に続いて得られた予備成形物を加熱槽内に導入して加熱する方法、（iii）予備成形に続いて得られた予備成形物に電子線を照射する方法が挙げられる。上記（i）および（ii）の架橋および発泡方法では、必要に応じて、架橋剤とともに加硫促進剤および／または架橋助剤を用いることができる。
- [0261] 予備成形で使用される成形機としては、例えば、押出成形機、プレス成形機、インジェクション成形機、トランスファー成形機、カレンダーロールが挙げられ、これらの中でも、第1の実施態様では押出成形機が特に好ましく用いられ、第3の実施態様ではインジェクション成形機およびトランスファー成形機が特に好ましく用いられる。
- [0262] 押出成形機を用いる場合、押出機内での焼け（架橋）防止の観点から、ダイス温度が通常50～120℃、好ましくは60～110℃の条件で、シリンダー温度が通常40～100℃、好ましくは50～90℃の条件で押出成形を行う。
- [0263] 加熱槽（架橋槽）としては、例えば、熱空気、スチーム、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、LCM（熱溶融塩槽）等の加熱形態の加熱槽が挙げられる。
- [0264] 上記（i）および（ii）の架橋および発泡方法では、必要に応じて架橋剤とともに加硫促進剤および／または架橋助剤を用いることができる。水の蒸発温度および架橋反応温度の観点から、加熱温度は、通常100～300℃であり、加熱時間は、通常1～30分間、好ましくは3～30分間、さらに好ましくは3～20分間である。ゴム組成物を発泡成形および架橋する際には、金型を用いてもよく、また金型を用いなくてもよい。金型を用いない場合、ゴム組成物は通常は連続的に発泡成形・架橋される。
- [0265] 上記（iii）の架橋および発泡方法では、通常0.1～10MeVのエネルギーを有する電子線を、吸収線量が通常0.5～35Mrad、好ましくは

0. 5～20 Mrad、さらに好ましくは1～10 Mradになるように照射すればよい。この場合には、ゴム組成物の発泡は、照射の前段階あるいは後段階で行うことになる。

[0266] 例えば、本発明の第1態様のゴム組成物を押出成形法により押出した後、得られた押出成形体を、例えば常圧下、加熱槽（架橋槽）内で加熱して架橋および発泡させることにより、架橋発泡体を得ることができる。第1の実施態様では、水の蒸発温度および架橋反応温度の観点から、加熱温度は、通常130～300℃、好ましくは140～280℃、さらに好ましくは150～270℃であり、加熱時間は、通常1～30分間、好ましくは3～30分間、さらに好ましくは3～20分間である。

[0267] 例えば、本発明の第3態様のゴム組成物を注入成形法（例：インジェクション成形法、トランスファー成形法）により型（例：金型）内に注入し、前記型内で加熱して架橋および発泡させることにより、架橋発泡体を得ることができる。第3の実施態様では、金型温度は、通常100～300℃、好ましくは110～280℃、さらに好ましくは120～270℃であり、加熱時間は、通常1～30分、好ましくは3～30分、さらに好ましくは3～20分間である。

[0268] 第2の実施態様では、架橋および発泡方法としては、例えば、本発明の第2態様のゴム組成物を金型に充填し、加熱して架橋および発泡させる型発泡成形方法が挙げられ、特に高発泡倍率の架橋発泡体の製造には、2段階の型発泡成形方法を用いることが好ましい。

[0269] 2段階の型発泡成形方法は、本発明の第2態様のゴム組成物を1次金型に充填し、加圧下で加熱し、続いて除圧して発泡させる1次発泡工程と、前記1次発泡工程により得られた1次発泡体を2次金型に入れ、常圧下で加熱して発泡させる2次発泡工程とを有する。2次発泡工程の後に、2次金型内を冷却し、2次発泡体を2次金型から取り出すことにより、所望の比重を有する架橋発泡体を得られる。

[0270] この2段階発泡によれば、一度に最終発泡倍率まで発泡させず、2段階に

分けて順次発泡膨張させるため、高発泡倍率であっても、急激な膨張による割れ等を生じることなく、品質のよい架橋発泡体を得られる。

[0271] 1次金型としては、例えば密閉式の金型が用いられる。1次金型における発泡条件は、金型温度が通常100～180℃、好ましくは110～160℃であり、加熱時間が通常1～30分、好ましくは3～30分であり、圧力が通常1～200MPa、好ましくは10～150MPaである。密閉式の1次金型では、内部のゴム組成物は加圧状態となる。前記時間経過後、例えば、まだ高温状態にある間に1次金型の密閉を解除して除圧し、例えば常圧とし、それによって所定の大きさに1次発泡させ、その発泡品を1次金型から取り出すことにより、1次発泡体を得ることができる。

[0272] 2次金型としては、例えば非密閉式の金型が用いられる。2次金型における発泡条件は、金型温度が通常140～240℃、好ましくは150～230℃であり、加熱時間が通常1～30分、好ましくは3～30分である。非密閉式の2次金型では、内部の1次発泡体は常圧で加熱されて2次発泡する。前記時間経過後、例えば、金型内の熱媒流路に常温の水を通水して冷却し、前記2次発泡体を2次金型から取り出すことにより、目的とする架橋発泡体を得ることができる。

[0273] [発泡体の物性]

本発明では、ゴム組成物中に水が均一分散されており、また上記のように発泡成形の条件を適切に設定することにより、物性・外観等に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0274] 本発明の発泡体および架橋発泡体の比重は、通常0.05～1.1、好ましくは0.07～1.1、より好ましくは0.07～1.0である。本発明の架橋発泡体は、その製造時に架橋阻害がなく得られることから、ゴム弾性に優れる。

[0275] 本発明の第1態様の発泡体および架橋発泡体の比重は、通常0.90以下、好ましくは0.85～0.40、より好ましくは0.85～0.50である。本発明の第1態様のゴム組成物は、その製造時に、網目の形成状態（速

度)と水の蒸発速度とのバランスに優れることから、ガス抜けが抑制され、低比重の架橋発泡体を得ることができる。

[0276] 本発明の第1態様の架橋発泡体の表面粗度は、通常45 μm 以下、好ましくは5~40 μm 、より好ましくは5~35 μm である。本発明の第1態様のゴム組成物は、その製造時に、網目の形成状態(速度)と水の蒸発速度とのバランスに優れることから、表面平滑性に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0277] 本発明の第2態様の発泡体および架橋発泡体の比重は、通常0.7以下、好ましくは0.7~0.1、より好ましくは0.7~0.2である。本発明の第2態様のゴム組成物は、その製造時に、網目の形成状態(速度)と水の発泡速度とのバランスに優れることから、ガス抜けが抑制され、低比重の架橋発泡体を得ることができる。

[0278] 本発明の第3態様の発泡体および架橋発泡体の比重は、通常0.7以下、好ましくは0.7~0.3、より好ましくは0.7~0.4である。本発明の第3態様のゴム組成物は、その製造時に架橋速度および水の発泡速度のバランスに優れることから、ガス抜けが抑制され、低比重の架橋発泡体を得ることができる。

[0279] 本発明の第3態様の架橋発泡体の端部における表面粗度は、通常40 μm 以下、好ましくは5~30 μm 、より好ましくは5~23 μm である。本発明の第3態様のゴム組成物は、流動性に優れるとともに、架橋・発泡時の架橋速度および水の発泡速度のバランスに優れることから、特に端部における表面平滑性に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0280] なお、比重および表面粗度の測定条件の詳細は、実施例に記載したとおりである。

[0281] [発泡体の用途]

本発明の発泡体および架橋発泡体は、ゴム成形品、例えば、高発泡スポンジ、エアコン用配管断熱材などの断熱スポンジ、ダムラバー、グラスランチャネルやウェザーストリップスポンジなどの自動車用シール材、建材向け

シール材、パッキン材、ガスケット、O A 機器向けロール材やシール材として好適に用いられる。

[0282] 特に本発明の第 1 態様の架橋発泡体は、押出發泡成形により調製可能であり、優れたゴム物性を示すことから、例えば、自動車用ウェザーストリップスポンジ等のスポンジに好適である。自動車用ウェザーストリップスポンジとしては、具体的には、ドアスポンジ用スポンジ、オープニングトリム用スポンジ、フードシール用スポンジ、トランクシール用スポンジが挙げられる。

[0283] 特に本発明の第 2 態様の架橋発泡体は、型發泡成形により調製可能であり、優れたゴム物性を示すことから、例えば、自動車、建築および電気製品（電気機器）用の緩衝材または断熱材、ガスケットスポンジに好適であり、自動車用の緩衝材または断熱材に特に好適である。

[0284] 特に本発明の第 3 態様の架橋発泡体は、注入成形（例：トランスファー成形、インジェクション成形）により調製可能であり、優れたゴム物性を示すことから、例えば、自動車用ウェザーストリップのコーナー部接続部品に好適である。

実施例

[0285] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、以下の実施例等の記載において、特に言及しない限り「部」は「質量部」を示す。

[0286] 〈発泡剤の実施例〉

以下、発泡剤の実施例等について記載する。

[0287] [実施例 1 A]

1 L のビーカー中で高分子化合物（A）として吸水性樹脂「S k y G e l」（メビオール（株）製）100 g と水（B）として純水 500 g とを混合することにより、発泡剤を調製した。

[0288] [実施例 2 A ～ 6 A、比較例 1 A ～ 3 A]

実施例 1 A において、高分子化合物（A）および水（B）の種類および配

割合を表 1 に記載したとおりに変更したこと以外は実施例 1 A と同様に
して、実施例 2 A ～ 6 A の発泡剤、比較例 1 A ～ 3 A の発泡剤を得た。発泡剤
の物性を表 1 に示す。

[0289] [表 1]

表 1

発泡剤の配合組成 (単位: g)	実施例 1A	実施例 2A	実施例 3A	実施例 4A	実施例 5A	実施例 6A	比較例 1A	比較例 2A	比較例 3A
	高分子 A1 (* 1)	100	5	2	-	-	300	0.5	-
	高分子 A2 (* 2)	-	-	-	100	2	-	-	-
純水	500	500	600	500	500	600	300	500	500
含水率 / 質量 %	83.3	99.0	99.7	83.3	99.0	99.7	50	99.9	100
貯蔵弾性率 G' / Pa	1.1×10^5	8.5×10^2	2.5×10^2	2.3×10^2	1.8×10^3	4.1×10^2	2.3×10^6	5.3×10^1	測定不可
分散性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	BB	CC	CC

(* 1) 吸水性樹脂「Sky Gel」(メビオール(株)製): ポリアクリル酸系吸水性樹脂、飽和吸水倍率 (375g/g)
(* 2) 吸水性樹脂「サンフレッシュ ST-573」(三洋化成工業(株)製): ポリアクリル酸系吸水性樹脂、飽和吸水倍率 (437g/g)

[実施例 7 A]

1 L のビーカー中で高分子化合物（A）として吸水性樹脂「サンフレッシュ S T - 5 7 3」（三洋化成工業（株）製；ポリアクリル酸系吸水性樹脂、飽和吸水倍率（437 g / g））10 g と水（B）として純水 500 g とを混合することにより、発泡剤を調製した。得られた発泡剤の含水率は 98.0 質量％、貯蔵弾性率（ G' ）は 1.6×10^3 であった。

[0290] 『発泡剤の物性』

発泡剤の各物性は、以下の手順に従い測定した。

[0291] 〔飽和吸水倍率〕

高分子化合物（A）の飽和吸水倍率は、以下のようにして測定した。

[0292] 測定に用いられる高分子化合物（A）は、予め $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 、減圧（1 mm Hg 未満）下で 24 時間乾燥した。高分子化合物（A）の粉末 0.02 g を不織布の袋（60 mm × 80 mm）に均一に入れ、 25°C に調温された 500 mL のイオン交換水（電気伝導度 $5 \mu\text{S} / \text{cm}$ 以下）に当該袋を浸漬した。24 時間静置後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて 250 G で 3 分間水切りを行った後、高分子化合物（A）の粉末入りの袋の質量 W_2 (g) を測定した。同様の操作を高分子化合物（A）の粉末を用いずに行い、そのときの質量 W_1 (g) を測定した。質量 W_1 および W_2 から、次式に従って飽和吸水倍率（g / g）を算出した。

[0293] 飽和吸水倍率（g / g）

$$= (W_2 (\text{g}) - W_1 (\text{g})) / \text{高分子化合物 (A) の質量 (0.02 g)}$$

〔含水率〕

発泡剤の含水率は、以下の式より算出した。

[0294] 含水率 = (水の質量) / (発泡剤の全質量) × 100 (%)

〔貯蔵弾性率（ G' ）〕

発泡剤の貯蔵弾性率（ G' ）は、粘弾性試験機（ARES、ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて測定した。具体的には、試料（実施例および比較例で得られた発泡剤）5 g を直径 25 mm の平行プレート器具を用いて圧縮し、厚さを 3 mm とした後（ただし、平行プレート器具の円

盤外に溢れた試料はふき取った）、下記条件により弾性率の周波数依存性を測定し、周波数 5 rad/s における貯蔵弾性率 (G') を測定した。データ処理ソフトとして、Orchestrator (ティー・エイ・インスツルメント社製) を用いた。

- ・ Geometry : パラレルプレート
- ・ 測定温度 : 20°C
- ・ 周波数 : $0.05 \sim 100 \text{ rad/sec}$
- ・ 歪率 : 0.5%

〔ゴム組成物中における発泡剤の分散性〕

MIXTRON BB MIXER (神戸製鋼所社製、BB-4 型、容積 2.95 L 、ローター 4WH) を用いて、ゴム成分として三井 EPT4021 (三井化学 (株) 製、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム) 100 質量部に対して、架橋助剤として「META-Z102」 (商品名; 井上石灰工業 (株) 製) を 5 質量部、加工助剤としてステアリン酸を 2 質量部、活性剤として「PEG#4000」 (商品名; ポリエチレングリコール、ライオン (株) 製) を 2 質量部、補強剤として「旭#50G」 (商品名; 旭カーボン (株) 製) を 75 質量部、軟化剤として「ダイアナプロセスオイル PS-430」 (商品名; 出光興産 (株) 製) を 45 質量部の量で混練した。混練条件は、ローター回転数が 50 rpm 、フローティングウェイト圧力が 3 kg/cm^2 、混練時間が 5 分間、混練排出温度が 148°C であった。

[0295] 次いで、得られた混練物の温度が 40°C となったことを確認した後、 8 インチオープンロールを用いて、混練物に実施例および比較例で得られた発泡剤 10 質量部を添加して混練した。混練条件は、ロール温度を前ロール/後ロール = $40^\circ\text{C}/40^\circ\text{C}$ 、ロール周速さを前ロール/後ロール = $18 \text{ rpm}/15 \text{ rpm}$ 、ロール間隙を 4 mm で行った。

[0296] その際の発泡剤の分散状態を以下の基準により 3 段階で評価した。

- ・ AA : 発泡剤は 20 分の混練で均一に分散した。
- ・ BB : 発泡剤は十分に分散せず、 20 分の混練後も発泡剤がそのまま残っ

た。

・ C C : 発泡剤は全く分散せず、混練できなかった。

[0297] 〈ゴム組成物の実施例〉

以下、ゴム組成物の実施例等について記載する。

[0298] [実施例 1 B]

MIXTRON BB MIXER (神戸製鋼所社製、BB-4 型、容積 2.95 L、ローター 4 WH) を用いて、ゴム成分として三井 EPT 402 1 (三井化学 (株) 製、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム) 100 質量部に対して、架橋助剤として「META-Z 102」(商品名; 井上石灰工業 (株) 製) を 5 質量部、加工助剤としてステアリン酸を 2 質量部、加工助剤として「ストラクトール WB 16」(商品名; エスアンドエス・ジャパン (株) 製) を 2 質量部、補強剤として「旭 # 50 G」(商品名; 旭カーボン (株) 製) を 75 質量部、軟化剤として「ダイアナプロセスオイル PW-380」(商品名; 出光興産 (株) 製) を 45 質量部の量で混練した。混練条件は、ローター回転数が 50 rpm、フローティングウェイト圧力が 3 kg/cm²、混練時間が 5 分間、混練排出温度が 148℃であった。

[0299] 次いで、得られた混練物の温度が 40℃となったことを確認した後、8 インチロールを用いて、混練物に加硫促進剤として「サンセラー M」を 0.5 質量部、「サンセラー BZ」を 1.5 質量部、「サンセラー TT」を 0.5 質量部、「サンセラー TET」を 0.5 質量部 (以上、商品名; 三新化学工業 (株) 製)、架橋剤としてイオウを 0.8 質量部、実施例 1 A で調製した発泡剤を 10 質量部の量で混練した。混練条件は、ロール温度を前ロール/後ロール = 40℃/40℃、ロール周速さを前ロール/後ロール = 18 rpm/15 rpm、ロール間隙を 4 mm として、混練時間 10 分間で分出して、ゴム組成物を得た。

[0300] 架橋にはトランスファー成形機を用い、上記のようにして得られた混練物を図 1 に示すチューブ状の型内 ((a): 側面図、(b): 正面図) に 10 秒で注入し、型温度 180℃で 3.5 分間架橋発泡させて、チューブ状スポ

ンジを得た。

[0301] [実施例 2 B～6 B、比較例 1 B～3 B]

実施例 1 Bにおいて、発泡剤を表 2 に記載したとおりに実施例および比較例で得られた発泡剤に変更したこと以外は実施例 1 Bと同様に行い、ゴム組成物およびチューブ状スポンジを得た。

[0302] ゴム組成物およびチューブ状スポンジの各物性値を表 2 に示す。

[0303]

[表2]

	実施例						比較例(*4)		
	1B	2B	3B	4B	5B	6B	1B	2B	3B
発泡剤(*3)	実施例1A	実施例2A	実施例3A	実施例4A	実施例5A	実施例6A	比較例1A	比較例2A	比較例3A
ゴム組成物の物性									
最低粘度(Vm)	6	7	6	6	6	7	6	—	—
スコア時間(t5、min)	7.3	6.5	7.0	7.1	7.0	6.3	7.3	—	—
架橋発泡体(チューブ状スポンジ)の物性									
比重	0.62	0.55	0.57	0.60	0.52	0.54	1.2 (発泡せず)	—	—
圧縮永久歪み (70℃、197時間)	25	19	21	23	17	20	—	—	—

(*3) ゴム組成物の調製に使用した発泡剤の種類。実施例(比較例)とは、実施例(比較例)で得られた発泡剤を指す。
 (*4) —は測定不可を示す。

本発明のゴム組成物では、水発泡剤が均一分散されており、化学分解型発泡剤の使用を回避できることから、発泡剤に起因する架橋阻害や、発泡剤残渣による金型汚染・環境汚染といった問題が無く、したがって、本発明の第

1の課題を解決することができる。

[0304] 〈第1～第3態様のゴム組成物についての実施例〉

以下、第1～第3態様のゴム組成物についての実施例について記載する。

[0305] 《共重合体（I-1）の製造例》

〔製造例1A〕

攪拌翼を備えた容積300Lの重合器を用いて、連続的に、成分[A]：エチレン、成分[B]：プロピレン、成分[C-1]：5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）および成分[C-2]：5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）の重合反応を95℃にて行った。

[0306] 重合溶媒としてはヘキサン（フィード量41Kg/h）を用いて、エチレンフィード量を5.9Kg/h、プロピレンフィード量を4.9Kg/h、ENBフィード量を1.7Kg/h、VNBフィード量を58g/h、水素フィード量を6.8NL/hとして、重合器に連続的に供給した。

[0307] 重合圧力を1.5MPaに保ちながら、主触媒として、上記式（VIII）で表される（*t*-ブチルアミド）ジメチル（ η^5 -2-メチル-*s*-インダセン-1-イル）シランチタニウム（II）1，3-ペンタジエンを0.09mmol/hのフィード量で、共触媒として、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $[(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4]$ を0.21mmol/h、トリイソブチルアルミニウムを23mmol/hのフィード量で、それぞれ重合器に連続的に供給した。

[0308] このようにして、エチレン、プロピレン、ENBおよびVNBからなる四元共重合体（X1）を10.2質量%含む重合液を得た。なお、上記主触媒は、国際公開第98/49212号パンフレットに記載されている方法に準じて合成した。

[0309] 重合器下部から抜き出した重合液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を重合溶媒から分離した後、80℃で一昼夜減圧乾燥した。得られた共重合体の構成・物性を表3に示す。

[0310] 〔製造例 2 A ～ 4 A〕

製造例 1 A において、エチレン、プロピレン、ENB、VNB および水素のフィード量を変更したこと以外は製造例 1 A と同様の条件で、共重合体（X 2）～（X 4）を合成した。得られた共重合体の構成・物性を表 3 に示す。

[0311] 〔製造例 1 B〕

製造例 1 A において、重合溶媒としてはヘキサン（フィード量 4 1 K g / h）を用いて、エチレンフィード量を 5. 3 K g / h、プロピレンフィード量を 5. 6 K g / h、ENB フィード量を 1. 3 K g / h、VNB フィード量を 9 0 g / h、水素フィード量を 1 5. 5 N L / h として、重合器に連続的に供給し、重合圧力を 1. 5 M P a に保ちながら、上記主触媒を 0. 0 6 m m o l / h のフィード量で、共触媒として、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $[(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4]$ を 0. 2 5 m m o l / h、トリイソブチルアルミニウムを 1 4 m m o l / h のフィード量で、それぞれ重合器に連続的に供給したこと以外は製造例 1 A と同様の条件で、エチレン、プロピレン、ENB および VNB からなる四元共重合体（Y 1）を 1 4. 2 質量% 含む重合液および共重合体を得た。得られた共重合体の構成・物性を表 3 に示す。

[0312] 〔製造例 2 B ～ 4 B〕

製造例 1 B において、エチレン、プロピレン、ENB、VNB および水素のフィード量を変更したこと以外は製造例 1 B と同様の条件で、共重合体（Y 2）～（Y 4）を合成した。得られた共重合体の構成・物性を表 3 に示す。

[0313] 〔製造例 1 C ～ 3 C〕

製造例 1 A において、エチレン、プロピレン、ENB、VNB および水素のフィード量を変更したこと以外は製造例 1 A と同様の条件で、共重合体（Z 1）～（Z 3）を合成した。得られた共重合体の構成・物性を表 3 に示す。

[0314] [表3]

表3

		共重合体の構成・物性			
		プロピレン 構造単位	ENB 構造単位	VNB 構造単位	極限粘度 [η]
		モル%	モル%	モル%	dL/g
製造例1A	共重合体(X1)	39.8	2.80	0.32	3.40
製造例2A	共重合体(X2)	36.7	3.30	0.22	3.05
製造例3A	共重合体(X3)	44.9	4.41	0.15	2.30
製造例4A	共重合体(X4)	27.2	2.91	0.06	2.92
製造例1B	共重合体(Y1)	39.0	2.65	0.34	1.59
製造例2B	共重合体(Y2)	29.5	1.85	0.21	1.35
製造例3B	共重合体(Y3)	44.7	3.05	0.15	1.20
製造例4B	共重合体(Y4)	36.1	2.81	0.12	1.03
製造例1C	共重合体(Z1)* ¹	37.7	3.86	—	2.91
製造例2C	共重合体(Z2)* ¹	42.0	2.00	—	1.49
製造例3C	共重合体(Z3)* ¹	28.5	2.90	—	1.05

* 1: 非共役ポリエンとしては、ENBのみを用いた。

『共重合体（I-1）の物性』

共重合体（I-1）の各物性は、以下の手順に従い測定した。

[0315] [構造単位 [B]、構造単位 [C-1] および [C-2]、ならびに構造単位 [C-1'] および [C-2'] 等の含有量（モル%）]

上記含有量は、¹³C-NMRスペクトルメーターによる強度測定によって求めた。

・装置：ECX400P型核磁気共鳴装置（日本電子（株）製）

・測定条件

周波数 : 100MHz

繰り返し時間 : 5.5秒

積算回数 : 8000回

測定溶媒 : オルトジクロロベンゼン／ベンゼン-d₆=4／1（体積比）

測定温度 : 120℃

[極限粘度 [η]]共重合体（X）～（Z）等の共重合体（I-1）の極限粘度 [η] は、離

合社製 全自動極限粘度計を用いて、温度：135℃、測定溶媒：デカリンにて測定した。

[0316] 《第1態様のゴム組成物についての実施例》

[実施例1C]

MIXTRON BB MIXER（神戸製鋼所社製、BB-4型、容積2.95L、ローター4WH）を用いて、ゴム成分として製造例1Aで製造した共重合体（X1）100部に対して、架橋助剤として「META-Z102」（商品名；井上石灰工業（株）製）を8部、加工助剤としてステアリン酸を2部、活性剤として「PEG#4000」（商品名；ポリエチレングリコール、ライオン（株）製）を1部、「アーカード2HT-F」（商品名；ライオン・アクゾ（株）製）を2部、補強剤として「旭#55G」（商品名；旭カーボン（株）製）を97部、無機充填剤として「ホワイトンSB」（商品名；白石カルシウム（株）製）を60部、および軟化剤として「ダイアナプロセスオイル PS-430」（商品名；出光興産（株）製）を60部混練した。混練条件は、ローター回転数が50rpm、フローティングウェイト圧力が3kg/cm²、混練時間が5分間で行い、混練排出温度は156℃であった。

[0317] 次いで、得られた混練物の温度が40℃となったことを確認した後、14インチロールを用いて、混練物に加硫促進剤として「サンセラーM」を1.0部、「サンセラーHM」を1.0部、「サンセラーTRA」を1.0部、「サンセラー22-C」を1.0部、「サンセラーTE」を0.5部（以上、商品名；三新化学工業（株）製）、架橋剤としてイオウを2部、発泡剤として実施例7Aで調製した発泡剤を10部、および吸湿剤として「ベスタ18」（商品名；井上石灰工業（株）製）を5部混練した。混練条件は、ロール温度を前ロール／後ロール＝40℃／40℃、ロール周速さを前ロール／後ロール＝13rpm／11.5rpm、ロール間隙を5mmとして、混練時間8分間で分出して、ゴム組成物を得た。ゴム組成物の各物性値を表4に示す。

[0318] 次に、得られたゴム組成物を、チューブ状ダイス（内径 12 mm、肉厚 1.5 mm）を装着した 60 φ mm 押出機を用いて、ダイス温度 80℃、シリンダー温度 60℃の条件で押出し、チューブ状に成形した。得られた成形体を成形と同時に加熱槽（架橋槽）内に導入し、250℃の温度で5分間加熱することで、架橋および発泡を行い、チューブ状スポンジを得た。チューブ状スポンジの各物性値を表4に示す。

[0319] [実施例 2C～6C、参考例 1C～3C]

実施例 1Cにおいて、ゴム成分の種類および配合量を表4に記載したとおりに変更したこと以外は実施例 1Cと同様に行った。ゴム組成物およびチューブ状スポンジの各物性値を表4に示す。

[0320] [表4]

表4

		実 施 例						参 考 例		
		1C	2C	3C	4C	5C	6C	1C	2C	3C
(I) ゴム成分 ^{*1}	共重合体(X1)	100				70			30	
	共重合体(X2)		100				70			30
	共重合体(X3)			100						
	共重合体(X4)				100					
	共重合体(Z1)					30	30	100	70	70
(II) 発泡剤 ^{*2}	発泡剤(実施例7A)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(1) ゴム組成物の物性										
未加硫物性	V _m	48	42	39	45	43	41	45	42	40
	t ₅ (min)	2.2	2.3	2.1	2.0	2.1	2.2	2.1	2.2	2.5
(2) ゴム成形体(発泡体)の物性										
比重		0.75	0.79	0.83	0.85	0.81	0.81	1.04	0.96	0.97
スポンジの表面平滑性(μm)		22.2	25.1	25.6	27.1	24.0	25.3	25.1	45.3	68.1
圧縮永久歪み(70℃、22時間)		18	20	19	22	21	20	28	42	41

*1、*2: 単位は質量部である。ゴム組成物の配合成分として、表中ではゴム成分および発泡剤のみを示している。

参考例 1C～3Cのゴム組成物は、本発明の第1の課題を解決することができる。これに加えて、実施例 1C～6Cのゴム組成物（本発明の第1態様のゴム組成物）では、水発泡剤が均一分散されており、しかもゴム成分（I）として特定の共重合体（X）が含有されていることから、混練機での加工性および押出發泡成形性が更に向上し、外観および軽量性により優れた架橋発泡体を得ることができる。したがって、本発明の第2の課題を解決することができる。

[0321] 《第2態様のゴム組成物についての実施例》

[実施例 1 D]

MIXTRON BB MIXER（神戸製鋼所社製、BB-4 型、容積 2.95 L、ローター 4 WH）を用いて、ゴム成分として製造例 1 B で製造した共重合体（Y1）100 部に対して、架橋助剤として「META-Z102」（商品名；井上石灰工業（株）製）を 8 部、加工助剤としてステアリン酸を 2 部、活性剤として「PEG#4000」（商品名；ポリエチレングリコール、ライオン（株）製）を 1 部、補強剤として「旭#50HG」（商品名；旭カーボン（株）製）を 30 部、無機充填剤として「ホワイトン SB」（商品名；白石カルシウム（株）製）を 40 部、および軟化剤として「ダイナプロセスオイル PS-430」（商品名；出光興産（株）製）を 45 部混練した。混練条件は、ローター回転数が 50 rpm、フローティングウェイト圧力が 3 kg/cm²、混練時間が 8 分間で行い、混練排出温度は 143℃であった。

[0322] 次いで、得られた混練物の温度が 40℃となったことを確認した後、14 インチロールを用いて、混練物に加硫促進剤として「サンセラー M」を 0.8 部、「サンセラー BZ」を 0.8 部、「サンセラー PZ」を 0.8 部、「サンセラー BUR」を 0.8 部（以上、商品名；三新化学工業（株）製）、架橋剤としてイオウを 0.8 部、発泡剤として実施例 7 A で調製した発泡剤を 15 部混練した。混練条件は、ロール温度を前ロール／後ロール＝40℃／40℃、ロール周速さを前ロール／後ロール＝13 rpm／11.5 rpm、ロール間隙を 5 mm として、混練時間 10 分間で分出して、ゴム組成物を得た。ゴム組成物の各物性値を表 5 に示す。

[0323] 次いで、上記ゴム組成物 70 g を、密閉式の 1 次金型（内寸法：100 mm×100 mm×6 mm）内に充填し、140℃で 12 分間加熱した（1 次発泡条件）。この加熱時、1 次金型は密閉式であるため、内部のゴム組成物は加圧状態となる。前記時間経過後、まだ高温状態にある間に 1 次金型の密閉を解除して除圧し、それによって所定の大きさに 1 次発泡させ、その発泡品を 1 次金型から取り出して 1 次発泡体を得た。

[0324] 次いで、上記 1 次発泡体を、非密閉式の 2 次金型（内寸法：100mm×100mm×8mm）内に入れ、170℃で5分間加熱した（2次発泡条件）。この加熱時、2次金型は非密閉式であるため、内部の1次発泡体は常圧で加熱されて2次発泡する。前記時間経過後、金型内の熱媒流路に常温の水を通水して60分間で室温にまで下げ、前記2次発泡体を2次金型から取り出して、板状スポンジを得た。板状スポンジの各物性値を表5に示す。

[0325] [実施例 2D～5D、参考例 1D～3D]

実施例 1Dにおいて、ゴム成分の種類および配合量を表5に記載したとおりに変更したこと以外は実施例 1Dと同様に行った。ゴム組成物および板状スポンジの各物性値を表5に示す。

[0326] [表5]

表5

		実 施 例					参 考 例		
		1D	2D	3D	4D	5D	1D	2D	3D
(I) ゴム成分 ^{*1}	共重合体(Y1)	100				70			30
	共重合体(Y2)		100						
	共重合体(Y3)			100					
	共重合体(Y4)				100				
	共重合体(Z2)					30	100		70
	共重合体(Z3)							100	
(II) 発泡剤 ^{*2}	発泡剤(実施例7A)	15	15	15	15	15	15	15	15
(1) ゴム組成物の物性									
未加硫物性	V _m	15	11	11	8	13	13	7	12
	t ₅ (min)	10.5	10.5	9.9	11.4	11.1	12	9.3	10.1
(2) ゴム成形体(発泡体)の物性									
比重		0.55	0.62	0.59	0.66	0.64	0.91	1.03	0.90

*1、*2: 単位は質量部である。ゴム組成物の配合成分として、表中ではゴム成分および発泡剤のみを示している。

参考例 1D～3Dのゴム組成物は、本発明の第1の課題を解決することができる。これに加えて、実施例 1D～5Dのゴム組成物（本発明の第2態様のゴム組成物）では、水発泡剤が均一分散されており、しかもゴム成分（I）として特定の共重合体（Y）が含有されていることから、混練機での加工性および型発泡成形性が更に向上し、軽量性により優れた架橋発泡体を得ることができる。したがって、本発明の第3の課題を解決することができる。

[0327] 《第3態様のゴム組成物についての実施例》

[実施例 1E]

MIXTRON BB MIXER（神戸製鋼所社製、BB-4型、容積2.95L、ローター4WH）を用いて、ゴム成分として製造例1Bで製造した共重合体（Y1）80部および製造例1Aで製造した共重合体（X1）20部（ゴム成分合計100部）に対して、架橋助剤として「META-Z102」（商品名；井上石灰工業（株）製）を5部、加工助剤としてステアリン酸を2部、加工助剤として「ストラクトールWB212」（商品名；エスアンドエス・ジャパン（株）製）を1部、補強剤として「旭#50G」（商品名；旭カーボン（株）製）を75部、および軟化剤として「ダイアナプロセスオイル PW-380」（商品名；出光興産（株）製）を50部混練した。混練条件は、ローター回転数が50rpm、フローティングウェイト圧力が3kg/cm²、混練時間が5分間で行い、混練排出温度は153℃であった。

[0328] 次いで、得られた混練物の温度が40℃となったことを確認した後、8インチロールを用いて、混練物に加硫促進剤として「サンセラーCM」を2.0部（商品名；三新化学工業（株）製）、「ノクセラーZTC」を1.0部、「ノクセラーTOT」（以上、商品名；大内新興工業（株）製）を2.0部、架橋剤としてイオウを0.8部、発泡剤として実施例7Aで調製した発泡剤を10部混練した。混練条件は、ロール温度を前ロール／後ロール＝40℃／40℃、ロール周速さを前ロール／後ロール＝18rpm／15rpm、ロール間隙を4mmとして、混練時間10分間で分出して、ゴム組成物を得た。ゴム組成物の各物性値を表6に示す。

[0329] 架橋にはトランスファー成形機を用い、上記のようにして得られた混練物を図1に示すチューブ状の型内（（a）：側面図、（b）：正面図）に10秒で注入し、型温度190℃で3.5分間架橋発泡させて、チューブ状スポンジを得た。チューブ状スポンジの各物性値を表6に示す。

[0330] [実施例2E～4E、参考例1E～4E]

実施例1Eにおいて、ゴム成分の種類および配合量を表6に記載したとおりに変更したこと以外は実施例1Eと同様に行った。ゴム組成物およびチュ

ーブ状スポンジの各物性値を表6に示す。

[0331] [表6]

表6

		実 施 例				参 考 例			
		1E	2E	3E	4E	1E	2E	3E	4E
(I) ゴム成分 ^{*1}	共重合体(Y1)	80	70			100			70
	共重合体(Y4)			70	60				
	共重合体(X1)	20		30					
	共重合体(X3)		30		40		100	30	
	共重合体(Z3)							70	
	共重合体(Z1)								30
(II) 発泡剤 ^{*2}	発泡剤(実施例7A)	10	10	10	10	10	10	10	10
(1) ゴム組成物の物性									
未加硫物性	Vm	11	9	9	11	7	26	10	13
	t5 (min)	10.3	11.0	9.8	9.2	12.9	7.5	10.7	11.8
(2) ゴム成形体(発泡体)の物性									
比重		0.58	0.60	0.55	0.58	0.76	1.02	0.72	0.81
スポンジ端部の表面平滑性(μ m)		14.6	13.1	18.2	17.2	45.3	24.1	60.3	40.8
圧縮永久歪み(70℃、22時間)		15	14	14	14	21	24	22	20

*1、*2: 単位は質量部である。ゴム組成物の配合成分として、表中ではゴム成分および発泡剤のみを示している。

参考例1E～4Eのゴム組成物は、本発明の第1の課題を解決することができる。これに加えて、実施例1E～4Eのゴム組成物（本発明の第3態様のゴム組成物）では、水発泡剤が均一分散されており、しかもゴム成分（I）として特定の共重合体（X）および（Y）が含有されていることから、混練機での加工性および注入成形性が更に向上し、外観および軽量性により優れた架橋発泡体を得ることができる。したがって、本発明の第3の課題を解決することができる。

[0332] 『ゴム組成物等の物性』

以下、ゴム組成物等の各物性の測定方法を示す。

[0333] [ゴム組成物の物性：最低粘度（Vm）およびスコーチ時間（t5、min）]

ゴム組成物の物性試験は、JIS K6300に準拠して行った。具体的には、ムーニー粘度計（（株）島津製作所製SMV202型）を用いて、125℃においてムーニー粘度の変化を測定し、測定開始から最低粘度（Vm）を求め、さらにその最低粘度Vmより5ポイント上昇するまでの時間を求

め、これをスコーチ時間（ t_5 、min）とした。

[0334] 〔架橋発泡体の物性：比重〕

第1態様では架橋発泡体（チューブ状スポンジ）をカットし、実施例1B～6B、比較例1B～3Bおよび第3態様では架橋発泡体（チューブ状スポンジ）の下部（平らな部分）をカットし、シート状に切り開いた後、20mm×20mmの試験片で打ち抜き、表面の汚れをアルコールで拭き取った。この試験片を25℃雰囲気下で自動比重計（東洋精機製作所製：M-1型）に取り付け、空気中および純水中の質量の差から比重測定を行った。

[0335] 第2態様では架橋発泡体（板状スポンジ）の上部を20mm×20mmの試験片で打ち抜き、表面の汚れをアルコールで拭き取った。この試験片を25℃雰囲気下で自動比重計（東洋精機製作所製：M-1型）に取り付け、空気中および純水中の質量の差から比重測定を行った。

[0336] 〔架橋発泡体の物性：圧縮永久歪み（CS）〕

架橋発泡体（チューブ状スポンジ）を長さ方向に30mm切断し、圧縮永久歪み測定金型に取り付けた。試験片の高さが荷重をかける前の高さの1/2になるよう圧縮し、金型ごと70℃のギヤーオープン中にセットして197時間または22時間熱処理した。次いで試験片を取り出し、30分間放冷後、試験片の高さを測定し、以下の計算式で圧縮永久歪み（%）を算出した。

[0337]
$$\text{圧縮永久歪み（\%）} = \{ (t_0 - t_1) / (t_0 - t_2) \} \times 100$$

t_0 ：試験片の試験前の高さ。

[0338] t_1 ：試験片を熱処理して30分間放冷した後の高さ。

[0339] t_2 ：試験片の測定金型に取り付けた状態での高さ。

[0340] 〔架橋発泡体の表面平滑性〕

架橋発泡体（チューブ状スポンジ）の表面粗度（表4）は、触針式表面粗度測定器を用いて、架橋発泡体（チューブ状スポンジ）の上面の凹凸を数値化して表した。実際には、架橋発泡体（チューブ状スポンジ）を長さ50mmに切断し、抜き取り部分のうちで「最高から10番目までの凸部分の高さ

の総和（ h_1 ）」から、「最低から10番目までの凹部分の高さの総和（ h_2 ）」を差し引いた値（ $h_1 - h_2$ ）を10で除した値を、架橋発泡体（チューブ状スポンジ）の表面粗度（ μm ）とした。

[0341] 〔架橋発泡体端部の表面平滑性〕

架橋発泡体（チューブ状スポンジ）端部の表面粗度（表6）は、触針式表面粗度測定器を用いて、架橋発泡体（チューブ状スポンジ）の上面の凹凸を数値化して表した。実際には、架橋発泡体（チューブ状スポンジ）の端部（長さ50mm）を切り取り、抜き取り部分のうちで「最高から10番目までの凸部分の高さの総和（ h_1 ）」から、「最低から10番目までの凹部分の高さの総和（ h_2 ）」を差し引いた値（ $h_1 - h_2$ ）を10で除した値を、架橋発泡体（チューブ状スポンジ）端部の表面粗度（ μm ）とした。

請求の範囲

- [請求項1] (A) イオン交換水 (25℃) 中での飽和吸水倍率が10～1000 g/gである高分子化合物と、(B) 水とから少なくとも形成され、温度20℃における粘弾性測定から求められる周波数5 rad/sにおける貯蔵弾性率 (G') が $8.0 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^6$ Paである、発泡剤。
- [請求項2] 高分子化合物 (A) のイオン交換水 (25℃) 中での飽和吸水倍率が、250～1000 g/gである、請求項1の発泡剤。
- [請求項3] ゴム発泡用の発泡剤である、請求項1または2の発泡剤。
- [請求項4] 高分子化合物 (A) が、ハイドロゲル形成性を示すカルボキシル基含有高分子化合物である、請求項1～3の何れか一項の発泡剤。
- [請求項5] 含水率が99.85～70質量%である、請求項1～4の何れか一項の発泡剤。
- [請求項6] (A) イオン交換水 (25℃) 中での飽和吸水倍率が10～1000 g/gである高分子化合物と、(B) 水とを混合する工程を有する、請求項1の発泡剤の製造方法。
- [請求項7] (A) イオン交換水 (25℃) 中での飽和吸水倍率が10～1000 g/gである高分子化合物を含む、請求項1の発泡剤の形成剤。
- [請求項8] (I) 天然ゴムおよび合成ゴムから選択される1種以上のゴム成分100質量部と、
(II) 請求項1～5の何れか一項の発泡剤0.5～300質量部とを含有するゴム組成物。
- [請求項9] (I-1) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100質量部と、(II) 請求項1～5の何れか一項の発泡剤0.5～300質量部とを含有するゴム組成物であり、
共重合体 (I-1) のうち50質量%以上が、
エチレンに由来する構造単位 [A] と、炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位 [B] と、炭素・炭素二重結合のうちメタ

ロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-1〕と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-2〕とを有し、かつ下記要件(1)～(3)を満たす共重合体(X)である、

ゴム組成物：

(1) 構造単位〔B〕の含有量が、共重合体(X)の全構造単位100モル%中、10～50モル%であり、

(2) 構造単位〔C-1〕および構造単位〔C-2〕の合計含有量が、共重合体(X)の全構造単位100モル%中、1.0～6.0モル%であり、

(3) 135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度〔 η 〕が、2.0～4.0 dL/gである。

[請求項10]

共重合体(X)において、

構造単位〔C-1〕の少なくとも一部が、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)に由来する構造単位であり、ENBに由来する構造単位の含有量が、共重合体(X)の全構造単位100モル%中、1～5モル%であり、

構造単位〔C-2〕の少なくとも一部が、5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)に由来する構造単位であり、VNBに由来する構造単位の含有量が、共重合体(X)の全構造単位100モル%中、0.01～0.45モル%である、

請求項9のゴム組成物。

[請求項11]

押出発泡成形用である、請求項9または10のゴム組成物。

[請求項12]

(I-1) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100質量部と、(II) 請求項1～5の何れか一項の発泡剤0.5～300質量部とを含有するゴム組成物であり、

共重合体（I-1）のうち50質量%以上が、

エチレンに由来する構造単位〔A'〕と、炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位〔B'〕と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-1'〕と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位〔C-2'〕とを有し、かつ下記要件（4）～（6）を満たす共重合体（Y）である、

ゴム組成物：

（4）構造単位〔B'〕の含有量が、共重合体（Y）の全構造単位100モル%中、10～50モル%であり、

（5）構造単位〔C-1'〕および構造単位〔C-2'〕の合計含有量が、共重合体（Y）の全構造単位100モル%中、1.0～6.0モル%であり、

（6）135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度〔 η 〕が、0.8～1.8 dL/gである。

[請求項13]

共重合体（Y）において、

構造単位〔C-1'〕の少なくとも一部が、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）に由来する構造単位であり、ENBに由来する構造単位の含有量が、共重合体（Y）の全構造単位100モル%中、1～5モル%であり、

構造単位〔C-2'〕の少なくとも一部が、5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）に由来する構造単位であり、VNBに由来する構造単位の含有量が、共重合体（Y）の全構造単位100モル%中、0.01～0.45モル%である、

請求項12のゴム組成物。

[請求項14]

型発泡成形用である、請求項12または13のゴム組成物。

[請求項15] (I-1) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100質量部と、(II) 請求項1～5の何れか一項の発泡剤0.5～300質量部とを含有するゴム組成物であり、

共重合体(I-1)のうち、10～50質量%が、

エチレンに由来する構造単位[A]と、炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位[B]と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位[C-1]と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位[C-2]とを有し、かつ下記要件(1)～(3)を満たす共重合体(X)であり、

共重合体(I-1)のうち、90～50質量%が、

エチレンに由来する構造単位[A']と、炭素数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位[B']と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンに由来する構造単位[C-1']と、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が1分子内に2個存在する非共役ポリエンに由来する構造単位[C-2']とを有し、かつ下記要件(4)～(6)を満たす共重合体(Y)である、

ゴム組成物：

(1) 構造単位[B]の含有量が、共重合体(X)の全構造単位100モル%中、10～50モル%であり、

(2) 構造単位[C-1]および構造単位[C-2]の合計含有量が、共重合体(X)の全構造単位100モル%中、1.0～6.0モル%であり、

(3) 135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、2

． 0～4． 0 d L／ gである。

(4) 構造単位 [B'] の含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100モル%中、10～50モル%であり、

(5) 構造単位 [C-1'] および構造単位 [C-2'] の合計含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100モル%中、1． 0～6． 0モル%であり、

(6) 135℃のデカリン溶液中で測定される極限粘度 [η] が、0． 8～1． 8 d L／ gである。

[請求項16]

共重合体 (X) において、

構造単位 [C-1] の少なくとも一部が、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) に由来する構造単位であり、ENBに由来する構造単位の含有量が、共重合体 (X) の全構造単位 100モル%中、1～5モル%であり、

構造単位 [C-2] の少なくとも一部が、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) に由来する構造単位であり、VNBに由来する構造単位の含有量が、共重合体 (X) の全構造単位 100モル%中、0． 01～0． 45モル%であり、

共重合体 (Y) において、

構造単位 [C-1'] の少なくとも一部が、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) に由来する構造単位であり、ENBに由来する構造単位の含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100モル%中、1～5モル%であり、

構造単位 [C-2'] の少なくとも一部が、5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) に由来する構造単位であり、VNBに由来する構造単位の含有量が、共重合体 (Y) の全構造単位 100モル%中、0． 01～0． 45モル%である、

請求項15のゴム組成物。

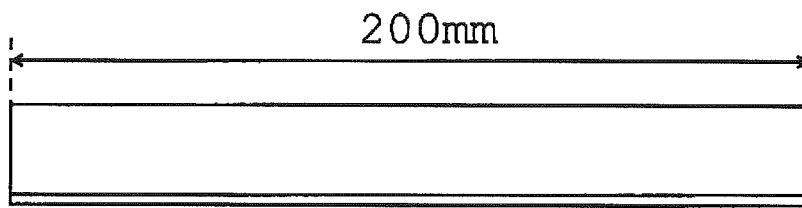
[請求項17]

注入成形用である、請求項15または16のゴム組成物。

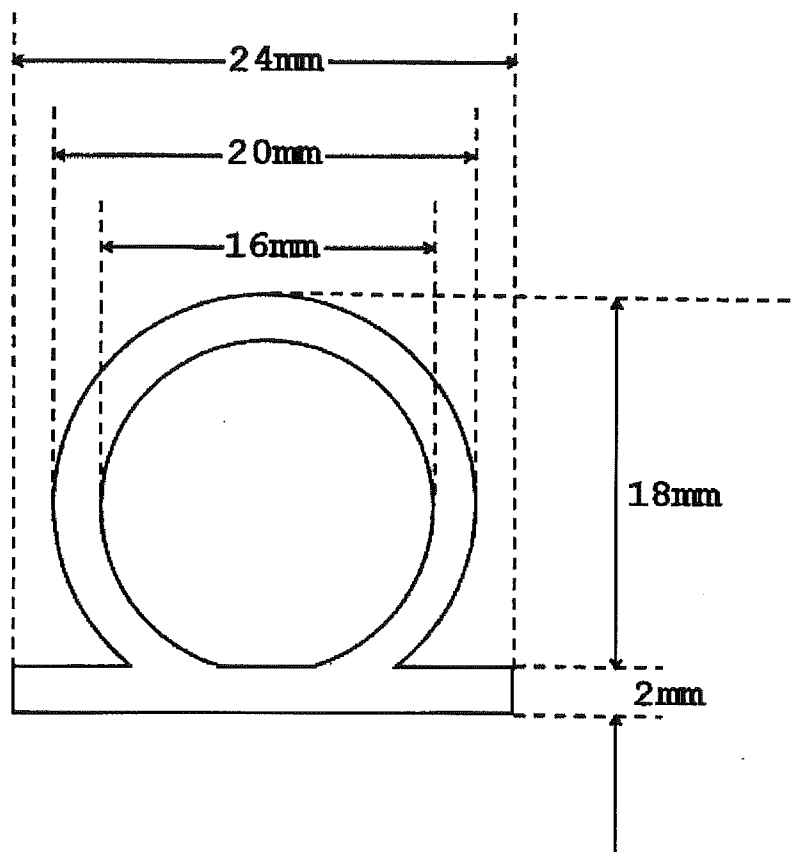
- [請求項18] さらに架橋剤を含有する、請求項8～17の何れか一項のゴム組成物。
- [請求項19] 請求項8～18の何れか一項のゴム組成物を、架橋発泡成形して得られた架橋発泡体。
- [請求項20] 請求項19の架橋発泡体からなるゴム成形品。
- [請求項21] 請求項19の架橋発泡体からなる、自動車用ウェザーストリップスポンジ、自動車用緩衝材、または自動車用断熱材。
- [請求項22] 請求項9～11の何れか一項のゴム組成物を押出成形法により押出した後、得られた押出成形体を加熱して架橋および発泡させる工程を有する、架橋発泡体の製造方法。
- [請求項23] 請求項12～14の何れか一項のゴム組成物を1次金型に充填し、加圧下で加熱し、続いて除圧して発泡させる1次発泡工程と、前記1次発泡工程により得られた1次発泡体を2次金型に入れ、常圧下で加熱して発泡させる2次発泡工程とを有する、架橋発泡体の製造方法。
- [請求項24] 請求項15～17の何れか一項のゴム組成物を注入成形法により型内に注入し、前記型内で加熱して架橋および発泡させる工程を有する、架橋発泡体の製造方法。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/12(2006.01) i, C09K3/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/12, C09K3/00

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-331247 A (Nishikawa Rubber Co., Ltd.), 19 November 1992 (19.11.1992), claims; paragraphs [0004], [0008] to [0009], [0011] (Family: none)	1-24
A	JP 05-146312 A (Nishikawa Rubber Co., Ltd.), 15 June 1993 (15.06.1993), claims; paragraph [0006] & US 5434194 A1 & FR 2705100 A	1-24
A	JP 2007-160789 A (Nishikawa Rubber Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims; paragraphs [0024] to [0025] (Family: none)	1-24

☒ 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
09 April, 2012 (09.04.12)Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051654

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 05-320400 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 December 1993 (03.12.1993), claims; paragraphs [0014], [0016] (Family: none)	1-24
A	JP 2009-119817 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims; paragraphs [0027] to [0030] (Family: none)	1-24
A	JP 55-158009 A (Kenji NAKAMURA), 09 December 1980 (09.12.1980), claims; page 2, upper left column, line 12 to upper right column, line 12 (Family: none)	1-24
A	JP 06-345889 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 December 1994 (20.12.1994), claims; paragraphs [0012], [0013], [0015], [0017] (Family: none)	1-24
A	JP 51-112875 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 05 October 1976 (05.10.1976), claims; page 2, upper left column, line 11 to upper right column, line 4 (Family: none)	1-24
A	WO 2010/064574 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims & EP 2354170 A1	9-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J9/12(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J9/12, C09K3/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 04-331247 A (西川ゴム工業株式会社) 1992. 11. 19, 特許請求の 範囲、[0004]、[0008]-[0009]、[0011] (ファミリーなし)	1-24
A	JP 05-146312 A (西川ゴム工業株式会社) 1993. 06. 15, 特許請求の 範囲、[0006] & US 5434194 A1 & FR 2705100 A	1-24
A	JP 2007-160789 A (西川ゴム工業株式会社) 2007. 06. 28, 特許請求 の範囲、[0024]-[0025] (ファミリーなし)	1-24

☒ 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

0 9 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

岩田 行剛

4 J

2 9 3 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-320400 A (積水化学工業株式会社) 1993. 12. 03, 特許請求の範囲、[0014]、[0016] (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2009-119817 A (信越ポリマー株式会社) 2009. 06. 04, 特許請求の範囲、[0027]-[0030] (ファミリーなし)	1-24
A	JP 55-158009 A (中村憲司) 1980. 12. 09, 特許請求の範囲、2 頁左上欄 12 行ー右上欄 12 行 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 06-345889 A (積水化学工業株式会社) 1994. 12. 20, 特許請求の範囲、[0012]、[0013]、[0015]、[0017] (ファミリーなし)	1-24
A	JP 51-112875 A (工業技術院長) 1976. 10. 05, 特許請求の範囲、2 頁左上欄 11 行ー右上欄 4 行 (ファミリーなし)	1-24
A	WO 2010/064574 A1 (三井化学株式会社) 2010. 06. 10, 特許請求の範囲 & EP 2354170 A1	9-20