

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-107223

(P2012-107223A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)		
<b>C 0 8 J</b>	<b>9/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 J</b>	<b>9/04</b>	<b>1 0 1</b>	<b>4 F 0 7 4</b>
<b>C 0 8 L</b>	<b>23/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 J</b>	<b>9/04</b>	<b>C E S</b>	<b>4 J 0 0 2</b>
			<b>C 0 8 L</b>	<b>23/08</b>		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2011-232624 (P2011-232624)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成23年10月24日 (2011.10.24)		住友化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-243453 (P2010-243453)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(32) 優先日	平成22年10月29日 (2010.10.29)	(74) 代理人	100113000
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100151909
			弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	野村 淳磨
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社社内
		(72) 発明者	山田 勝大
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン樹脂組成物、架橋発泡体、履き物用部材および履き物

## (57) 【要約】

【課題】反発弾性と引張破断強度の大きい架橋発泡体を得ることができるエチレン樹脂組成物を提供する。

## 【解決手段】

密度が  $900 \text{ kg/m}^3$  以上  $940 \text{ kg/m}^3$  以下であり、メルトフローレートが  $0.01 \text{ g/10分}$  以上  $5 \text{ g/10分}$  以下であり、分子量分布が  $2.0$  以上であり、流動の活性化エネルギーが  $40 \text{ kJ/mol}$  以上であるエチレン - オレフィン共重合体 (A1)  $10$  重量%以上  $90$  重量%以下と、

密度が  $800 \text{ kg/m}^3$  以上  $900 \text{ kg/m}^3$  未満であり、メルトフローレートが  $0.01 \text{ g/10分}$  以上  $5 \text{ g/10分}$  以下であるエチレン - オレフィン共重合体 (A2)  $10$  重量%以上  $90$  重量%以下と

前記 (A1) と (A2) の合計重量  $100$  重量部に対し、

架橋剤 (B)  $0.1$  重量部以上  $10$  重量部以下と、

発泡剤 (C)  $1$  重量部以上  $50$  重量部以下と

を含有するエチレン樹脂組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数が 3 ~ 20 の - オレフィンに基づく単量体単位とを有し、密度が  $900 \text{ kg/m}^3$  以上  $940 \text{ kg/m}^3$  以下であり、メルトフローレートが  $0.01 \text{ g/10分}$  以上  $5 \text{ g/10分}$  以下であり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定される分子量分布が 2.0 以上であり、流動の活性化エネルギーが  $40 \text{ kJ/mol}$  以上であるエチレン - - オレフィン共重合体 (A1) 10 重量% 以上 90 重量% 以下と、

エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数が 3 ~ 20 の - オレフィンに基づく単量体単位とを有し、密度が  $800 \text{ kg/m}^3$  以上  $900 \text{ kg/m}^3$  未満であり、メルトフローレートが  $0.01 \text{ g/10分}$  以上  $5 \text{ g/10分}$  以下であるエチレン - - オレフィン共重合体 (A2) 10 重量% 以上 90 重量% 以下と (ただし、エチレン - - オレフィン共重合体 (A1) とエチレン - - オレフィン共重合体 (A2) との合計重量を 100 重量% とする)、

前記エチレン - - オレフィン共重合体 (A1) とエチレン - - オレフィン共重合体 (A2) の合計重量 100 重量部に対し、

架橋剤 (B) 0.1 重量部以上 10 重量部以下と、

発泡剤 (C) 1 重量部以上 50 重量部以下と

を含有するエチレン樹脂組成物。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のエチレン樹脂組成物が、

前記エチレン - - オレフィン共重合体 (A1) とエチレン - - オレフィン共重合体 (A2) の合計重量 100 重量部に対し、更に、カルボン酸ビニルエステルおよび不飽和カルボン酸アルキルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の不飽和エステルに基づく単量体単位とエチレンに基づく単量体単位とを有するエチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) を 1 重量部以上 250 重量部以下含有するエチレン樹脂組成物。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のエチレン樹脂組成物を加熱して得られる架橋発泡体。

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載の架橋発泡体からなる層を有する履き物用部材。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載の履き物用部材を有する履き物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エチレン樹脂組成物、架橋発泡体、履き物用部材、および、履き物に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

エチレン樹脂からなる架橋発泡体は、日用雑貨、床材、遮音材、断熱材、履き物用部材 (アウトソール (下部底)、ミッドソール (上部底)、インソール (中敷) など) などとして広範囲に使用されている。例えば、特許文献 1 には、エチレン - 酢酸ビニル共重合体を架橋発泡して得られる発泡体が記載され、特許文献 2 には、エチレン - - オレフィン共重合体を、架橋発泡して得られる発泡体が記載されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特公平 3 - 2657 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 182866 号公報

## 【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、前記エチレン - 酢酸ビニル共重合体を架橋発泡して得られる発泡体は、引張破断強度が不十分である。また、前記エチレン - - オレフィン共重合体を架橋発泡して得られる発泡体は、反発弾性が不十分である。

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、反発弾性と引張破断強度の大きい架橋発泡体を得ることができるエチレン樹脂組成物、前記エチレン樹脂組成物を加熱して得られる架橋発泡体、前記架橋発泡体からなる層を有する履き物用部材、および、前記履き物用部材を有する履き物を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数が3～20の - オレフィンに基づく単量体単位とを有し、密度が $900\text{ kg/m}^3$ 以上 $940\text{ kg/m}^3$ 以下であり、メルトフローレートが $0.01\text{ g/10分}$ 以上 $5\text{ g/10分}$ 以下であり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定される分子量分布が2.0以上であり、流動の活性化エネルギーが $40\text{ kJ/mol}$ 以上であるエチレン - - オレフィン共重合体(A1)10重量%以上90重量%以下と、

エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数が3～20の - オレフィンに基づく単量体単位とを有し、密度が $800\text{ kg/m}^3$ 以上 $900\text{ kg/m}^3$ 未満であり、メルトフローレートが $0.01\text{ g/10分}$ 以上 $5\text{ g/10分}$ 以下であるエチレン - - オレフィン共重合体(A2)10重量%以上90重量%以下と(ただし、エチレン - - オレフィン共重合体(A1)とエチレン - - オレフィン共重合体(A2)との合計重量を100重量%とする)、

前記エチレン - - オレフィン共重合体(A1)とエチレン - - オレフィン共重合体(A2)の合計重量100重量部に対し、

架橋剤(B)0.1重量部以上10重量部以下と、

発泡剤(C)1重量部以上50重量部以下と

を含有するエチレン樹脂組成物にかかるものである。

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明により、反発弾性と引張破断強度の大きい架橋発泡体を得ることができるエチレン樹脂組成物、前記エチレン樹脂組成物を加熱して得られる架橋発泡体、前記架橋発泡体からなる層を有する履き物用部材、および、前記履き物用部材を有する履き物を提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0007】

〔エチレン - - オレフィン共重合体(A1)〕

本発明で用いられるエチレン - - オレフィン共重合体(A1)は、エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数が3～20の - オレフィンに基づく単量体単位とを有する共重合体である。前記 - オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどがあげられ、好ましくは、1-ブテン、1-ヘキセンである。

## 【0008】

エチレン - - オレフィン共重合体(A1)としては、例えば、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-1-デセン共重合体、エチレン-1-ブテン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共

10

20

30

40

50

重合体、エチレン - 1 - ブテン - 1 - オクテン共重合体などをあげることができ、引張破断強度が大きいという観点から、好ましくは、エチレン - 1 - ブテン共重合体、エチレン - 1 - ヘキセン共重合体、エチレン - 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体であり、より好ましくは、エチレン - 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体、エチレン - 1 - ヘキセン共重合体である。

【0009】

エチレン - - オレフィン共重合体 (A1) は、エチレン - - オレフィン共重合体 (A1) 中の全単量体単位の含有量を100重量%として、エチレンに基づく単量体単位を50重量%以上含有することが好ましい。

【0010】

エチレン - - オレフィン共重合体 (A1) の密度は、 $900 \text{ kg/m}^3$ 以上 $940 \text{ kg/m}^3$ 以下である。架橋発泡体の剛性を維持する観点から好ましくは $903 \text{ kg/m}^3$ 以上であり、より好ましくは $904 \text{ kg/m}^3$ 以上であり、更に好ましくは $905 \text{ kg/m}^3$ 以上であり、特に好ましくは $906 \text{ kg/m}^3$ 以上である。また、柔らかい発泡体を得られるため、前記密度は、好ましくは $930 \text{ kg/m}^3$ 以下であり、より好ましくは $925 \text{ kg/m}^3$ 以下であり、更に好ましくは $920 \text{ kg/m}^3$ 以下である。なお、前記密度は、JIS K7112 - 1980に記載の水中置換法により測定される。

【0011】

エチレン - - オレフィン共重合体 (A1) のメルトフローレート (以下、「MFR」と記載することがある。) は、 $0.01 \text{ g/10分}$ 以上 $5 \text{ g/10分}$ 以下である。発泡倍率の高い発泡体を得られるため、前記MFRは、好ましくは $0.05 \text{ g/10分}$ 以上であり、より好ましくは $0.1 \text{ g/10分}$ 以上であり、更に好ましくは $0.15 \text{ g/10分}$ 以上である。また、引張破断強度に優れ、かつ、耐疲労性に優れた架橋発泡体を得るためには、前記MFRは、好ましくは $3.0 \text{ g/10分}$ 以下であり、より好ましくは $2.5 \text{ g/10分}$ 以下であり、更に好ましくは $2.0 \text{ g/10分}$ 以下であり、特に好ましくは $1.2 \text{ g/10分}$ 以下であり、最も好ましくは $0.5 \text{ g/10分}$ 以下である。なお、前記MFRは、JIS K7210 - 1995に従い、温度190 および荷重21.18Nの条件でA法により測定される。なお、前記MFRの測定では、通常、エチレン - - オレフィン共重合体に予め酸化防止剤を1000ppm程度配合した試料を用いる。

【0012】

エチレン - - オレフィン共重合体 (A1) の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は2.0以上である。本発明で用いられるエチレン系共重合体 (A1) の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、気泡サイズが均一な架橋発泡体を得るという観点、および発泡倍率を高める観点から、好ましくは3.0以上であり、より好ましくは5.0以上であり、更に好ましくは6.0以上であり、特に好ましくは7.0以上であり、最も好ましくは9.0以上である。また、本発明で用いられるエチレン系共重合体 (A1) の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、好ましくは2.5以下であり、より好ましくは1.5以下である。なお、前記分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法により、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) を測定し、 $M_w$ を $M_n$ で除した値 ( $M_w/M_n$ ) である。また、GPC法での測定条件としては、例えば、次の条件をあげることができる。

- (1) 装置: Waters製 Waters 150C
- (2) 分離カラム: TOSOH TSK gel GMH6 - HT
- (3) 測定温度: 140
- (4) キャリア: オルトジクロロベンゼン
- (5) 流量:  $1.0 \text{ mL/分}$
- (6) 注入量:  $500 \mu\text{L}$
- (7) 検出器: 示差屈折
- (8) 分子量標準物質: 標準ポリスチレン

【0013】

本発明で用いられるエチレン - - オレフィン共重合体 (A1) の流動の活性化エネルギー

10

20

30

40

50

ギー（以下、「 $E_a$ 」と記載することがある。）は、 $40 \text{ kJ/mol}$ 以上である。気泡サイズが均一な架橋発泡体を得るという観点から、 $E_a$ としては、好ましくは $45 \text{ kJ/mol}$ 以上であり、より好ましくは $50 \text{ kJ/mol}$ 以上であり、更に好ましくは $55 \text{ kJ/mol}$ 以上、特に好ましくは $60 \text{ kJ/mol}$ 以上、最も好ましくは $65 \text{ kJ/mol}$ 以上である。また、前記 $E_a$ は、架橋発泡体の表面をより滑らかにする観点から、好ましくは $100 \text{ kJ/mol}$ 以下であり、より好ましくは $90 \text{ kJ/mol}$ 以下である。

#### 【0014】

流動の活性化エネルギー（ $E_a$ ）は、温度 - 時間重ね合わせ原理に基づいて、 $190$ での溶融複素粘度（単位： $\text{Pa} \cdot \text{秒}$ ）の角周波数（単位： $\text{rad/秒}$ ）依存性を示すマスターカーブを作成する際のシフトファクター（ $a_T$ ）からアレニウス型方程式により算出される数値であって、以下に示す方法で求められる値である。すなわち、 $130$ 、 $150$ 、 $170$ および $190$  夫々の温度（ $T$ 、単位： $^{\circ}\text{C}$ ）におけるエチレン - オレフィン共重合体の溶融複素粘度 - 角周波数曲線（溶融複素粘度の単位は $\text{Pa} \cdot \text{秒}$ 、角周波数の単位は $\text{rad/秒}$ である。）を、温度 - 時間重ね合わせ原理に基づいて、 $190$ でのエチレン - オレフィン共重合体の溶融複素粘度 - 角周波数曲線に重ね合わせる。溶融複素粘度 - 角周波数曲線毎にシフトファクター（ $a_T$ ）を求める。夫々の温度（ $T$ ）と、各温度（ $T$ ）でのシフトファクター（ $a_T$ ）とから、最小自乗法により $[\ln(a_T)]$ と $[1/(T + 273.16)]$ との一次近似式（下記（I）式）を算出する。次に、前記一次式の傾き $m$ と下記式（II）とから $E_a$ を求める。

$$\ln(a_T) = m(1/(T + 273.16)) + n \quad (\text{I})$$

$$E_a = |0.008314 \times m| \quad (\text{II})$$

$a_T$ ：シフトファクター

$E_a$ ：流動の活性化エネルギー（単位： $\text{kJ/mol}$ ）

$T$ ：温度（単位： $^{\circ}\text{C}$ ）

前記計算は、市販の計算ソフトウェアを用いてもよく、前記計算ソフトウェアとしては、Rheometrics社製 Rhios V.4.4.4などがあげられる。

なお、シフトファクター（ $a_T$ ）は、夫々の温度（ $T$ ）における溶融複素粘度 - 角周波数の両対数曲線を、 $\log(Y) = -\log(X)$ 軸方向に移動させて（但し、 $Y$ 軸を溶融複素粘度、 $X$ 軸を角周波数とする。）、 $190$ での溶融複素粘度 - 角周波数曲線に重ね合わせた際の移動量である。夫々の温度（ $T$ ）における溶融複素粘度 - 角周波数の両対数曲線は、曲線ごとに、角周波数を $a_T$ 倍に、溶融複素粘度を $1/a_T$ 倍に移動させる。また、 $130$ 、 $150$ 、 $170$ および $190$ の4点の値から（I）式を最小自乗法で求めるときの相関係数は、通常、 $0.99$ 以上である。

#### 【0015】

溶融複素粘度 - 角周波数曲線の測定は、粘弾性測定装置（例えば、Rheometrics社製 Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800など。）を用い、通常、ジオメトリー：パラレルプレート、プレート直径： $25 \text{ mm}$ 、プレート間隔： $1.5 \sim 2 \text{ mm}$ 、ストレイン： $5\%$ 、角周波数： $0.1 \sim 100 \text{ rad/秒}$ の条件で行われる。なお、測定は窒素雰囲気下で行われ、また、測定には、エチレン - オレフィン共重合体に予め酸化防止剤を適量（例えば $1000 \text{ ppm}$ 。）配合した試料を用いることが好ましい。

#### 【0016】

本発明のエチレン - オレフィン共重合体（A1）の温度 $190$ および角周波数 $100 \text{ rad/秒}$ における動的複素粘度（ $\eta_{100}^*$ 、単位： $\text{Pa} \cdot \text{秒}$ ）は、 $1800 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ 以下であることが好ましい。 $\eta_{100}^*$ は加工性を高める観点から、好ましくは $1600 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ 以下であり、より好ましくは $1500 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ 以下であり、更に好ましくは $1400 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ 以下である。また、機械強度を高める観点から、好ましくは $400 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ 以上であり、より好ましくは $500 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ 以上であり、更に好ましくは $600 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ 以上、特に好ましくは $700 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ 以上である。

#### 【0017】

10

20

30

40

50

エチレン - - オレフィン共重合体 (A 1) の製造方法としては、好適には、微粒子状担体に触媒成分が担持されてなる固体触媒成分を用いて、エチレンと - - オレフィンとを共重合する方法があげられる。前記固体触媒成分としては、例えば、触媒成分にメタロセン系錯体を用いる場合は、活性化助触媒成分 (例えば、有機アルミニウムオキシ化合物、ホウ素化合物、有機亜鉛化合物など) を微粒子状担体に担持させてなる助触媒担体などを用いることができる。

#### 【0018】

微粒子状担体としては、多孔性の物質が好ましく、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 等の無機酸化物；スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ラボナイト、サボナイト等の粘土や粘土鉱物；ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン - ジビニルベンゼン共重合体などの有機ポリマーなどが使用される。前記微粒子状担体の50%体積平均粒子径は、通常、10～500  $\mu\text{m}$ であり、前記50%体積平均粒子径は、光散乱式レーザー回折法などで測定される。また、前記微粒子状担体の細孔容量は、通常0.3～10  $\text{ml/g}$ であり、前記細孔容量は、主にガス吸着法 (B J H法) で測定される。前記微粒子状担体の比表面積は、通常、10～1000  $\text{m}^2/\text{g}$ であり、前記比表面積は、主にガス吸着法 (B E T法) で測定される。

10

#### 【0019】

エチレン - - オレフィン共重合体 (A 1) の製造方法としては、特に好適には、下記の助触媒担体 (R A) と、アルキレン基やシリレン基等の架橋基で2つのシクロペンタジエニル型アニオン骨格が結合した構造を持つ配位子を有するメタロセン系錯体 (R B) と、有機アルミニウム化合物 (R C) とを接触させてなる重合触媒の存在下、エチレンと - - オレフィンとを共重合する方法があげられる。

20

#### 【0020】

前記の助触媒担体 (R A) は、成分 (a) ジエチル亜鉛、成分 (b) フッ素化フェノール、成分 (c) 水、成分 (d) 無機微粒子状担体および成分 (e) トリメチルジシラザン ( $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$ ) を接触させて得られる担体である。

#### 【0021】

成分 (b) のフッ素化フェノールとしては、ペンタフルオロフェノール、3, 5 - ジフルオロフェノール、3, 4, 5 - トリフルオロフェノール、2, 4, 6 - トリフルオロフェノール等をあげることができる。フッ素数の異なる2種類のフッ素化フェノールを用いてもよく、例えば、ペンタフルオロフェノール / 3, 4, 5 - トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール / 2, 4, 6 - トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール / 3, 5 - ジフルオロフェノールなどの組み合わせがあげられ、好ましくはペンタフルオロフェノール / 3, 4, 5 - トリフルオロフェノールの組み合わせである。

30

#### 【0022】

成分 (d) の無機微粒子状担体としては、好ましくはシリカゲルである。

#### 【0023】

成分 (a) ジエチル亜鉛、成分 (b) フッ素化フェノール、成分 (c) 水の各成分の使用量は特に制限はないが、各成分の使用量のモル比率を成分 (a) ジエチル亜鉛：成分 (b) フッ素化フェノール：成分 (c) 水 = 1 : x : y のモル比率とすると、x および y が下記式を満足することが好ましい。

40

$$|2 - x - 2y| \leq 1$$

前記式の x としては、好ましくは0.01～1.99の数であり、より好ましくは0.10～1.80の数であり、さらに好ましくは0.20～1.50の数であり、最も好ましくは0.30～1.00の数である。

#### 【0024】

また、成分 (a) ジエチル亜鉛に対して使用する成分 (d) 無機微粒子状担体の量としては、成分 (a) ジエチル亜鉛と成分 (d) 無機微粒子状担体との接触により得られる粒子に含まれる成分 (a) ジエチル亜鉛に由来する亜鉛原子が、得られる粒子1gに含まれ

50

る亜鉛原子のモル数にして、 $0.1 \text{ mmol}$ 以上となる量であることが好ましく、 $0.5 \sim 20 \text{ mmol}$ となる量であることがより好ましい。成分(d)無機微粒子状担体に対して使用する成分(e)トリメチルジシラザンの量としては、成分(d)無機微粒子状担体 $1 \text{ g}$ につき成分(e)トリメチルジシラザン $0.1 \text{ mmol}$ 以上となる量であることが好ましく、 $0.5 \sim 20 \text{ mmol}$ となる量であることがより好ましい。

#### 【0025】

アルキレン基やシリレン基等の架橋基で2つのシクロペンタジエニル型アニオン骨格が結合した構造を持つ配位子を有するメタロセン系錯体(RB)の金属原子としては、周期律表第IV属原子が好ましく、ジルコニウム、ハフニウムがより好ましい。また、配位子としては、インデニル基、メチルインデニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基が好ましく、架橋基としては、エチレン基、ジメチルメチレン基、ジメチルシリレン基が好ましい。更には、金属原子が有する残りの置換基としては、ジフェノキシ基やジアルコキシ基が好ましい。メタロセン系錯体(RB)として好ましくは、エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシドをあげることができる。

#### 【0026】

有機アルミニウム化合物(RC)として、好ましくはトリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムである。

#### 【0027】

メタロセン系錯体(RB)の使用量は、助触媒担体(RA) $1 \text{ g}$ に対し、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ である。また有機アルミニウム化合物(RC)の使用量として、好ましくは、メタロセン系錯体(RB)の金属原子モル数に対する有機アルミニウム化合物(RC)のアルミニウム原子のモル数の比(A1/M)で表して、 $1 \sim 2000$ である。

#### 【0028】

前記の助触媒担体(RA)とメタロセン系錯体(RB)と有機アルミニウム化合物(RC)とを接触させてなる重合触媒においては、必要に応じて、助触媒担体(A)とメタロセン系錯体(RB)と有機アルミニウム化合物(RC)とに、電子供与性化合物(RD)を接触させてなる重合触媒としてもよい。前記電子供与性化合物(RD)として、好ましくはトリエチルアミン、トリノルマルオクチルアミンをあげることができる。

#### 【0029】

得られるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(A1)の分子量分布を大きくする観点からは、電子供与性化合物(RD)を使用することが好ましく、電子供与性化合物(RD)の使用量としては、有機アルミニウム化合物(RC)のアルミニウム原子のモル数に対して、 $0.1 \text{ mol}\%$ 以上であることがより好ましく、 $1 \text{ mol}\%$ 以上であることが更に好ましい。なお、前記使用量は、重合活性を高める観点から、好ましくは $10 \text{ mol}\%$ 以下であり、より好ましくは $5 \text{ mol}\%$ 以下である。

#### 【0030】

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(A1)の製造方法としては、微粒子状担体に触媒成分が担持されてなる固体触媒成分を用いて、少量のオレフィンを重合(以下、予備重合と称する。)して得られた予備重合固体成分、例えば、助触媒担体とメタロセン系錯体と他の助触媒成分(有機アルミニウム化合物などのアルキル化剤など)とを用いて少量のオレフィンを重合して得られた予備重合固体成分を、触媒成分または触媒として用いて、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合する方法が好ましい。

#### 【0031】

予備重合で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどをあげることができる。これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。また、予備重合固体成分中の予備重合された重合体の含有量は、固体触媒成分 $1 \text{ g}$ 当たり、通常 $0.1 \sim 500 \text{ g}$ であり、好ましくは $1 \sim 200 \text{ g}$ である。

#### 【0032】

10

20

30

40

50

予備重合方法としては、連続重合法でもバッチ重合法でもよく、例えば、バッチ式スラリー重合法、連続式スラリー重合法、連続気相重合法である。予備重合を行う重合反応槽に、助触媒担体、メタロセン系錯体、他の助触媒成分（有機アルミニウム化合物などのアルキル化剤など）などの各触媒成分を投入する方法としては、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で投入する方法、各成分を溶媒に溶解または希釈して、溶液またはスラリー状態で投入する方法が用いられる。

#### 【0033】

予備重合において、各触媒成分を重合反応槽に投入する方法としては、得られるエチレン- - オレフィン共重合体の組成分布を狭くし、耐疲労性を高める観点から、助触媒担体とメタロセン系錯体との接触処理物に他の助触媒成分を接触処理してなる接触処理物が予備重合触媒となるように各触媒成分を投入することが好ましく、例えば、(1)助触媒担体とメタロセン系錯体とを重合反応槽に投入した後、他の助触媒成分を重合反応槽に投入する方法、(2)助触媒担体とメタロセン系錯体とを予め接触させ、前記接触により得られた接触処理物を重合反応槽に投入し、次いで、他の助触媒成分を重合反応槽に投入する方法、(3)助触媒担体とメタロセン系錯体とを予め接触させ、前記接触により得られた接触処理物を、既に他の助触媒成分が投入されている重合反応槽に投入する方法、(4)助触媒担体とメタロセン系錯体とを接触させた後に、前記接触により得られた接触処理物に他の助触媒成分を接触させて、助触媒担体とメタロセン系錯体と他の助触媒成分との接触処理物を予め調製し、次に、前記接触処理物を重合反応槽に投入する方法、などがあげられる。また、予備重合での重合温度は、通常、予備重合された重合体の融点よりも低い温度であり、好ましくは0～100℃であり、より好ましくは10～70℃である。

10

20

#### 【0034】

予備重合をスラリー重合法で行う場合、溶媒としては、炭素原子数20以下の炭化水素があげられる。例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン等の飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素があげられ、これらは単独あるいは2種以上組み合わせ用いられる。

#### 【0035】

エチレン- - オレフィン共重合体(A1)の製造方法としては、エチレン- - オレフィン共重合体の粒子の形成を伴う連続重合法が好ましく、例えば、連続気相重合法、連続スラリー重合法、連続バルク重合法であり、好ましくは、連続気相重合法である。前記重合法に用いられる気相重合反応装置としては、通常、流動層型反応槽を有する装置であり、好ましくは、拡大部を有する流動層型反応槽を有する装置である。反応槽内に攪拌翼が設置されていてもよい。

30

#### 【0036】

予備重合された予備重合固体成分をエチレン- - オレフィン共重合体の粒子の形成を伴う連続重合反応槽に供給する方法としては、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する方法、各成分を溶媒に溶解または希釈して、溶液またはスラリー状態で供給する方法が用いられる。

#### 【0037】

エチレン- - オレフィン共重合体の粒子の形成を伴う連続重合の重合温度としては、通常、エチレン- - オレフィン共重合体が溶融する温度未満であり、好ましくは0～150℃であり、より好ましくは30～100℃である。さらに好ましくは90℃よりも低温の具体的には70℃～87℃の範囲である。また、エチレン- - オレフィン共重合体の溶融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加してもよい。そして、混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよい。なお、予備重合固体成分を用いる場合、適宜、有機アルミニウム化合物等の助触媒成分を用いてもよい。

40

#### 【0038】

また、エチレン- - オレフィン共重合体(A1)の製造方法としては、発泡体の発泡性を高めるという観点から、重合により得られたエチレン- - オレフィン共重合体を、

50



(1)伸長流動混練ダイ(例えば、U t r a c k i等により開発された米国特許5、451、106号公報に記載されているダイ。)を備えた押出機、(2)ギアポンプを有する異方向二軸スクリーを備えた押出機(スクリー部からダイまでの間に滞留部があることが好ましい。)などの押出機で、溶融混練処理する工程を有することが好ましい。

#### 【0039】

〔エチレン - - オレフィン共重合体(A2)〕

本発明で用いられるエチレン - - オレフィン共重合体(A2)は、エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数が3~20の - オレフィンに基づく単量体単位とを有する共重合体である。前記 - オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどがあげられ、好ましくは、1-ブテン、1-ヘキセンである。

10

#### 【0040】

エチレン - - オレフィン共重合体(A2)としては、例えば、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-1-デセン共重合体、エチレン-1-ブテン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-オクテン共重合体などをあげることができ、引張破断強度が優れるという観点から、好ましくは、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体であり、より好ましくは、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体である。

20

#### 【0041】

エチレン - - オレフィン共重合体(A2)の密度は、 $800\text{ kg/m}^3$ 以上 $900\text{ kg/m}^3$ 未満である。エチレン - - オレフィン共重合体(A2)の密度は、反発弾性を大きくするという観点から、好ましくは $890\text{ kg/m}^3$ 以下、より好ましくは $885\text{ kg/m}^3$ 以下、更に好ましくは $880\text{ kg/m}^3$ 以下、特に好ましくは $875\text{ kg/m}^3$ 以下である。所定の硬度の架橋発泡体を製造する場合、該発泡体を製造するために用いるエチレン - - 共重合体の密度が高いほど、軽い発泡体を製造することができる。したがって、エチレン - - オレフィン共重合体(A2)の密度は、好ましくは $820\text{ kg/m}^3$ 以上、より好ましくは $830\text{ kg/m}^3$ 以上、更に好ましくは $840\text{ kg/m}^3$ 以上、特に好ましくは $850\text{ kg/m}^3$ 以上である。

30

#### 【0042】

エチレン - - オレフィン共重合体(A2)のメルトフローレート(MFR)は、 $0.01\text{ g/10分}$ 以上 $5\text{ g/10分}$ 以下である。エチレン - - オレフィン共重合体(A2)のメルトフローレートは、架橋発泡体の反発弾性を大きくするという観点から、好ましくは $3.5\text{ g/10分}$ 以下、より好ましくは $2.5\text{ g/10分}$ 以下、更に好ましくは $1.5\text{ g/10分}$ 以下である。また、架橋発泡体を容易に製造できるため、好ましくは $0.1\text{ g/10分}$ 以上、より好ましくは $0.3\text{ g/10分}$ 以上、更に好ましくは $0.5\text{ g/10分}$ 以上である。

40

#### 【0043】

〔架橋剤(B)〕

本発明で用いられる架橋剤(B)は、有機過酸化物であることが好ましい。エチレン - - オレフィン共重合体(A1)の融点とエチレン - - オレフィン共重合体(A2)の融点のうち、高い方の温度以上である1分間半減期温度を有する有機過酸化物が好適に用いられ、例えば、ジクミルパーオキシaid、1,1-ジターシャリーブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリーブチルパーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリーブチルパーオキシヘキシン、 - ジターシャリーブチルパーオキシイソプロピルベンゼン、ターシャリーブチルパーオキシケトン、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエートなどをあげるこ

50

とができる。

1 分間半減期温度が 1 2 0 ~ 2 2 0 である有機過酸化物が好ましく、1 4 0 ~ 1 9 0 である有機過酸化物がより好ましい。

【0044】

〔発泡剤（C）〕

本発明で用いられる発泡剤（C）は、熱分解型発泡剤が好ましい。エチレン - - オレフィン共重合体（A 1）の融点とエチレン - - オレフィン共重合体（A 2）の融点のうち、高い方の温度以上の分解温度を有する熱分解型発泡剤がより好ましい。例えば、アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム、アゾビスブチルニトリル、ニトロジグアニジン、N, N - ジニトロソペンタメチレントラミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジニトロソテレフタルアミド、4 - トルエ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）アゾビスイソブチロニトリル、4, 4' - オキシビスベンゼンスルホニルセミカルバジッド、5 - フェニルテトラゾール、トリヒドラジノトリアジン、ヒドラゾジカルボンアミド、炭酸水素ナトリウム等をあげることができ、これらは単独であるいは2種類以上を組み合わせ用いられる。これらの中でもアゾジカルボンアミドまたは炭酸水素ナトリウムが好ましい。

10

【0045】

分解温度が 1 2 0 ~ 2 4 0 である熱分解型発泡剤が好ましい。熱分解型発泡剤の分解温度は、JIS K0064に準拠した方法で求めることができる。

【0046】

20

〔エチレン樹脂組成物〕

本発明のエチレン樹脂組成物は、エチレン - - オレフィン共重合体（A 1）10重量%以上90重量%以下と、

エチレン - - オレフィン共重合体（A 2）10重量%以上90重量%以下と（ただし、エチレン - - オレフィン共重合体（A 1）とエチレン - - オレフィン共重合体（A 2）との合計重量を100重量%とする）、

前記エチレン - - オレフィン共重合体（A 1）とエチレン - - オレフィン共重合体（A 2）の合計重量100重量部に対し、

架橋剤（B）0.1重量部以上10重量部以下と、

発泡剤（C）1重量部以上50重量部以下とを含有する。

30

【0047】

エチレン樹脂組成物に含有されるエチレン - - オレフィン共重合体（A 1）の含有量は、前記エチレン樹脂組成物を用いて架橋発泡体を製造することによって、軽量である架橋発泡体を得られるという観点から、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、特に好ましくは75重量%以上である。また、エチレン - - オレフィン共重合体（A 1）の含有量は、反発弾性が大きい架橋発泡体を得られるため、好ましくは85重量%以下である。

【0048】

エチレン樹脂組成物に含有される架橋剤（B）の含有量は、引張破断強度が高い架橋発泡体を得られるため、好ましくは0.3重量部以上、より好ましくは0.5重量部以上、更に好ましくは0.7重量部以上である（ただし、前記エチレン - - オレフィン共重合体（A 1）とエチレン - - オレフィン共重合体（A 2）の合計重量100重量部とする）。また、引裂強度が高い架橋発泡体を得られるため、好ましくは5重量部以下であり、より好ましくは3重量部以下である。

40

【0049】

エチレン樹脂組成物に含有される発泡剤（C）の含有量は、架橋発泡体の軽量化の観点から、好ましくは3重量部以上である（ただし、前記エチレン - - オレフィン共重合体（A 1）とエチレン - - オレフィン共重合体（A 2）の合計重量100重量部とする）。引張破断強度が高い架橋発泡体を得られるため、好ましくは30重量部以下であり、より好ましくは25重量部以下であり、更に好ましくは20重量部以下である。

50

## 【 0 0 5 0 】

エチレン樹脂組成物は、必要に応じて、発泡助剤を含有してもよい。前記発泡助剤としては、尿素を主成分とした化合物；酸化亜鉛、酸化鉛等の金属酸化物；サリチル酸、ステアリン酸等などの高級脂肪酸；前記高級脂肪酸の金属化合物などがあげられる。発泡助剤の含有量は、発泡剤と発泡助剤との合計重量を 100 重量%として、好ましくは 0.1 ~ 30 重量%であり、より好ましくは 1 ~ 20 重量%である。

## 【 0 0 5 1 】

エチレン樹脂組成物は、架橋助剤を含有してもよい。架橋助剤としては、分子内に二重結合を複数持つ化合物が好ましく用いられる。架橋助剤としては、例えば、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド、トリイレンビスマレイミド、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、p - キノンジオキシム、ニトロベンゼン、ジフェニルグアニジン、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ポリ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、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート等を挙げることができる。また、これらの架橋助剤は、複数を組み合わせて使用してもよい。

架橋助剤の含有量は、エチレン - オレフィン共重合体 (A1) とエチレン - オレフィン共重合体 (A2) の合計重量 100 重量部に対して、0.01 ~ 4.0 重量部であることが好ましく、0.05 ~ 2.0 重量部であることがより好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

エチレン樹脂組成物は、必要に応じて、耐熱安定剤、耐候剤、滑剤、帯電防止剤、充填材や顔料（酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の金属酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩；パルプ等の繊維物質など）などの各種添加剤を含有してもよい。

## 【 0 0 5 3 】

エチレン樹脂組成物は、必要に応じて、エチレン - オレフィン共重合体 (A1) およびエチレン - オレフィン共重合体 (A2) とは異なる熱可塑性樹脂を含有してもよい。熱可塑性樹脂としては、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリブテン等が挙げられる。

## 【 0 0 5 4 】

〔エチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) 〕

エチレン樹脂組成物は、カルボン酸ビニルエステルおよび不飽和カルボン酸アルキルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の不飽和エステルに基づく単量体単位とエチレンに基づく単量体単位とを有するエチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) を含有することが好ましい。エチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) を含有するエチレン樹脂組成物を加熱して得られる架橋発泡体は、接着性に優れるため、該発泡体を他の層と容易に積層できる。前記カルボン酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどがあげられ、前記不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸イソブチルなどがあげられる。

## 【 0 0 5 5 】

エチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) は、好ましくは、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸エチル共重合体である。

## 【 0 0 5 6 】

エチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) のメルトフローレート (MFR) は、通常、0.1 ~ 100 g / 10 分である。なお、前記 MFR は、JIS K 7210 - 1995 に従い、温度 190 および荷重 21.18 N の条件で A 法により測定される。

## 【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

エチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) において、不飽和エステルに基づく単量体単位の総含有量は、前記共重合体中の全単量体単位の含有量を 100 重量%として、通常、2 ~ 50 重量%である。前記含有量は、公知の方法により測定される。例えば、酢酸ビニルに基づく単量体単位の含有量は、J I S K 6 7 3 0 - 1 9 9 5 に従い測定される。

【0058】

エチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) は、例えば、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法、溶液重合法等により製造される。

【0059】

エチレン樹脂組成物が、エチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) を含有する場合、エチレン - - オレフィン共重合体 (A 1) とエチレン - - オレフィン共重合体 (A 2) の合計重量を 100 重量部に対し、エチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) の含有量は、1 重量部以上 250 重量部以下であることが好ましい。

エチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) の含有量は、エチレン樹脂組成物を加熱して得られる架橋発泡体と他の層とを積層する場合の接着性の観点から、好ましくは 20 重量部以上、より好ましくは 30 重量部以上、更に好ましくは 40 重量部以上であり、特に好ましくは 50 重量部以上であり、最も好ましくは 60 重量部以上である。また、架橋発泡体の軽量化の観点から、好ましくは 200 重量部以下、より好ましくは 150 重量部以下、更に好ましくは 100 重量部以下、特に好ましくは 80 重量部以下である。

【0060】

エチレン樹脂組成物は、エチレン - - オレフィン共重合体 (A 1) とエチレン - - オレフィン共重合体 (A 2) と架橋剤 (B) と発泡剤 (C) と、必要に応じてエチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) や他の成分とを、発泡剤が分解しない温度で、ミキシングロール、ニーダー、押出機等によって溶融混合して製造することが好ましい。

【0061】

〔架橋発泡体〕

本発明の架橋発泡体は、前記エチレン樹脂組成物を加熱して得られるものである。具体的には、エチレン樹脂組成物を型内に供給し、型内の該樹脂組成物を加熱および加圧 (保圧) することによって、該樹脂組成物を架橋発泡させて架橋発泡体を得ることができる。エチレン樹脂組成物を型内に供給するときに、射出成型機等で可塑化されたエチレン樹脂組成物を型内に供給してもよい。

【0062】

架橋発泡体は、加圧プレス機や射出成型機等を用いて製造することができる。

加圧プレス機を用いて架橋発泡体を製造する方法としては、例えば、以下の工程を含む製造方法である。

エチレン樹脂組成物を型内に供給する工程、

型内のエチレン樹脂組成物を加圧および加熱して、可塑化および架橋された中間体 (i) を形成する工程、および

型を開くことによって中間体 (i) を発泡させて、架橋発泡体を形成する工程

【0063】

型内に供給するエチレン樹脂組成物は、予め以下の処理をして得られたエチレン樹脂組成物であることが好ましい。

まず、エチレン - - オレフィン共重合体 (A 1) とエチレン - - オレフィン共重合体 (A 2) と架橋剤 (B) と発泡剤 (C) と、必要に応じてエチレン - 不飽和エステル系共重合体 (D) や他の成分との混合物を、架橋剤 (B) の 1 分間半減期温度以下であって、発泡剤 (C) の分解温度以下であって、かつ、エチレン - - オレフィン共重合体 (A 1) の融点とエチレン - - オレフィン共重合体 (A 2) の融点のうち高い方の温度以上である温度で、ミキシングロール、ニーダー、押出機等によって可塑化することが好ましい。混合物を可塑化する温度は、90 ~ 150 であることが好ましく、より好ましくは 100 ~ 140 であり、さらに好ましくは 105 ~ 130 である。可塑化した混合物を冷却して、エチレン樹脂組成物を得る。得られたエチレン樹脂組成物を、型に供給する

10

20

30

40

50

。

## 【 0 0 6 4 】

加圧プレス機等により型内のエチレン樹脂組成物を加圧および加熱して、可塑性および架橋された中間体 ( i ) を形成する。エチレン樹脂組成物を加熱する温度は、架橋剤 ( B ) の 1 分間半減期温度以上であって、発泡剤 ( C ) の分解温度以上であって、かつ、エチレン - オレフィン共重合体 ( A 1 ) の融点とエチレン - オレフィン共重合体 ( A 2 ) の融点のうち高い方の融点以上の温度であることが好ましい。エチレン樹脂組成物を加熱する温度は、 1 3 0 ~ 2 2 0 であることが好ましく、より好ましくは 1 4 0 ~ 1 9 0 であり、さらに好ましくは 1 5 0 ~ 1 8 0 である。

ここでいう融点とは、パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計 D S C - 7 型装置を用い、試料 8 ~ 1 2 m g をアルミパンに詰めて 1 5 0 で 2 分間保持した後に 5 / 分で 4 0 まで降温し、 4 0 で 2 分間保持した後に 5 / 分で 1 5 0 まで昇温した時に観測される融解ピークの中で最も高い温度の融解ピーク位置の温度、とする。

## 【 0 0 6 5 】

型の型締め圧力は 5 0 ~ 3 0 0 k g f / c m<sup>2</sup> であることが好ましく、保圧時間は 1 0 ~ 6 0 分程度が好ましい。

次いで、型を開くと中間体 ( i ) が発泡し、架橋発泡体を得ることができる。

## 【 0 0 6 6 】

次に、射出成型機を用いて製造する方法を説明する。

該方法は、以下の工程を含む。

エチレン樹脂組成物を射出成型機のシリンダー内で加熱して、可塑性された中間体 ( i i ) を形成する第一の工程、

可塑性された中間体 ( i i ) を型に供給し、型内の中間体 ( i i ) を加圧および加熱することによって中間体 ( i i ) を架橋して、可塑性および架橋された中間体 ( i i i ) を形成する第二の工程、および

型を開くことによって中間体 ( i i i ) を発泡させて、架橋発泡体を形成する第三の工程

## 【 0 0 6 7 】

射出成型機のシリンダー内に供給するエチレン樹脂組成物は、予め以下の処理をして得られたエチレン樹脂組成物であることが好ましい。

まず、エチレン - オレフィン共重合体 ( A 1 ) とエチレン - オレフィン共重合体 ( A 2 ) と架橋剤 ( B ) と発泡剤 ( C ) と、必要に応じてエチレン - 不飽和エステル系共重合体 ( D ) や他の成分との混合物を、架橋剤 ( B ) の 1 分間半減期温度以下であって、発泡剤 ( C ) の分解温度以下であって、かつ、エチレン - オレフィン共重合体 ( A 1 ) の融点とエチレン - オレフィン共重合体 ( A 2 ) の融点のうち高い方の温度以上である温度で、ミキシングロール、ニーダー、押出機等によって可塑性することが好ましい。混合物を可塑性する温度は、 9 0 ~ 1 5 0 であることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 ~ 1 4 0 であり、さらに好ましくは 1 0 5 ~ 1 3 0 である。可塑性した混合物を冷却して、エチレン樹脂組成物を得る。得られたエチレン樹脂組成物を、射出成型機のシリンダー内に供給する。

## 【 0 0 6 8 】

第一の工程においてエチレン樹脂組成物を加熱する温度は、架橋剤 ( B ) の 1 分間半減期温度以下であって、発泡剤 ( C ) の分解温度以下であって、かつ、エチレン - オレフィン共重合体 ( A 1 ) の融点とエチレン - オレフィン共重合体 ( A 2 ) の融点のうち高い方の温度以上である温度であることが好ましい。エチレン樹脂組成物を加熱する温度は、 9 0 ~ 1 5 0 であることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 ~ 1 4 0 であり、さらに好ましくは 1 0 5 ~ 1 3 0 である。

## 【 0 0 6 9 】

中間体 ( i i ) を型に供給し、型内の中間体 ( i i ) を加圧および加熱することによって中間体 ( i i ) を架橋して、可塑性および架橋された中間体 ( i i i ) を形成する。型

の温度は、架橋剤（Ｂ）の１分間半減期温度以上であって、発泡剤（Ｃ）の分解温度以上であって、かつ、エチレン - オレフィン共重合体（Ａ１）の融点とエチレン - オレフィン共重合体（Ａ２）の融点のうち高い方の融点以上の温度であることが好ましい。型の温度は、１３０～２２０であることが好ましく、より好ましくは１４０～２１０であり、さらに好ましくは１５０～２００である。型の型締め圧力は５０～３００ｋｇｆ／ｃｍ<sup>２</sup>であることが好ましく、保圧時間は１０～６０分程度が好ましい。

#### 【００７０】

最後に型を開くことによって中間体（ｉｉｉ）を発泡させて、架橋発泡体を得る。

#### 【００７１】

前記した方法で得られる架橋発泡体を、有機過酸化物架橋発泡体と称することもある。有機過酸化物架橋発泡体を更に圧縮して、圧縮架橋発泡体を得ることができる。通常１３０～２００で、５～６０分間、３０～２００ｋｇ／ｃｍ<sup>２</sup>の荷重を有機過酸化物架橋発泡体に印加することで、圧縮架橋発泡体を得られる。履物用部材の一種であるミッドソールには、本発明の圧縮架橋発泡体により好適である。

本発明において、前記有機過酸化物架橋発泡体と前記圧縮架橋発泡体とを総称して、架橋発泡体とする。

#### 【００７２】

本発明の架橋発泡体を、他の層と積層して多層積層体を製造することができる。他の層を構成する材料としては、塩化ビニル樹脂材料、スチレン系共重合体ゴム材料、オレフィン系共重合体ゴム材料（エチレン系共重合体ゴム材料、プロピレン系共重合体ゴム材料など）、天然皮革材料、人工皮革材料、布材料などがあげられる。これらの材料から選択された少なくとも１種の材料が用いられる。

#### 【００７３】

多層積層体の製造方法としては、例えば、前記架橋発泡体と、別途成形した他の層とを、熱貼合あるいは化学接着剤などによる貼合する方法などがあげられる。前記化学接着剤としてはウレタン系化学接着剤やクロロプレン系化学接着剤などが好ましい。またこれら化学接着剤によって架橋発泡体と他の層とを貼合する前に、プライマーと呼ばれる上塗り剤を架橋発泡体および／または他の層に塗布してもよい。

#### 【００７４】

本発明の架橋発泡体は、単層または多層の形態で、靴、サンダルなどの履き物用部材などとして好適に用いることができる。履き物用部材としては、アウターソール（下部底）、ミッドソール（上部底）、インソール（中敷）などがあげられる。また本発明の架橋発泡体は、履き物用部材以外に、断熱材、緩衝材などの建築資材などにも用いられる。

#### 【実施例】

#### 【００７５】

以下、実施例および比較例によって、本発明をより詳細に説明する。

（１）共重合体の密度（単位：ｋｇ／ｍ<sup>３</sup>）

ＪＩＳ Ｋ ７ １ １ ２ - １ ９ ８ ０ に記載の水中置換法により測定した。

#### 【００７６】

（２）共重合体のメルトフローレート（ＭＦＲ、単位：ｇ／１０分）

ＪＩＳ Ｋ ７ ２ １ ０ - １ ９ ９ ５ に従い、温度１９０、荷重２１．１８Ｎでの条件でＡ法により測定した。

#### 【００７７】

（３）分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（ＧＰＣ）法を用いて、下記の条件（１）～（８）により、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）を測定し、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を求めた。クロマトグラム上のベースラインは、試料溶出ピークが出現するよりも十分に保持時間が短い安定した水平な領域の点と、溶媒溶出ピークが観測されたよりも十分に保持時間が長い安定した水平な領域の点とを結んでできる直線とした。

（１）装置：Ｗａｔｅｒｓ 製 Ｗａｔｅｒｓ １５０Ｃ

10

20

30

40

50

(2)分離カラム：T O S O H T S K g e l G M H 6 - H T

(3)測定温度：1 4 0

(4)キャリア：オルトジクロロベンゼン

(5)流量：1 . 0 m L / 分

(6)注入量：5 0 0  $\mu$  L

(7)検出器：示差屈折

(8)分子量標準物質：標準ポリスチレン

#### 【 0 0 7 8 】

( 4 ) 流動の活性化エネルギー (  $E_a$ 、単位： $\text{kJ} / \text{mol}$  )、角周波数  $100 \text{ rad} / \text{秒}$  における動的複素粘度 (  $\eta^*_{100}$  )

粘弾性測定装置 ( Rheometrics 社製 Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS - 800 ) を用いて、下記測定条件で 130、150、170 および 190 での共重合体の動的粘度 - 角周波数曲線を測定し、次に、得られた動的粘度 - 角速度曲線から、Rheometrics 社製計算ソフトウェア Rhios V. 4. 4. 4 を用いて、活性化エネルギー (  $E_a$  ) を求めた。また、角周波数  $100 \text{ rad} / \text{秒}$ 、190 における共重合体の動的複素粘度 (  $\eta^*_{100}$  ) を測定した。

< 測定条件 >

ジオメトリー：平行プレート

プレート直径：25 mm

プレート間隔：1.5 ~ 2 mm

ストレイン：5 %

角周波数：0.1 ~  $100 \text{ rad} / \text{秒}$

測定雰囲気：窒素下

#### 【 0 0 7 9 】

( 5 ) 共重合体の融点 ( 単位： )

パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計 DSC - 7 型装置を用い、試料 8 ~ 12 mg をアルミパンに詰めて 150 で 2 分間保持した後に 5 / 分で 40 まで降温し、40 で 2 分間保持した後に 5 / 分で 150 まで昇温した時に観測される融解ピークの中で最も高い温度を示す融解ピーク位置の温度を融点とした。

#### 【 0 0 8 0 】

( 6 ) 架橋発泡体の密度 ( 単位： $\text{kg} / \text{m}^3$  )

架橋発泡体の密度を ASTM - D 297 に従って測定した。この値が小さいほど、架橋発泡体が軽量であることを示す。

#### 【 0 0 8 1 】

( 7 ) 架橋発泡体の硬度 ( 単位：なし )

得られた架橋発泡体の表面 ( 金型設置面 ) の硬度を、ASTM - D 2240 に従って、C 法硬度計にて測定した。

#### 【 0 0 8 2 】

( 8 ) 架橋発泡体の架橋発泡体の引張破断強度 ( 単位： $\text{kg} / \text{cm}$  )

発泡体を 2 mm の厚みにスライスした後、JIS 2 号ダンベルの形状に打ち抜き、試験片を作製した。前記試験片を 500 mm / 分の速度で引張り、試験片が破断する際の最大荷重 F (  $\text{kg}$  ) を、試験片の厚みで除して引張破断強度を求めた。

#### 【 0 0 8 3 】

( 9 ) 架橋発泡体の圧縮永久歪 ( 単位：% )

JIS K 6301 - 1995 に従って、50 / 6 時間、50 % 圧縮の条件で圧縮永久歪試験を行い、架橋発泡体の圧縮永久歪を求めた。この値が小さいほど、耐疲労性に優れる。

#### 【 0 0 8 4 】

( 10 ) 架橋発泡体の反発弾性 ( 単位：% )

J I S K 6 4 0 0 に従い、架橋発泡体の反発弾性を測定した。

【 0 0 8 5 】

重合例 1

( 1 ) 助触媒担体の調製

窒素置換した撹拌機を備えた反応器に、窒素流通下で 3 0 0 において加熱処理したシリカ ( デビソン社製 S y l o p o l 9 4 8 ; 5 0 % 体積平均粒子径 = 5 9 μ m ; 細孔容量 = 1 . 6 8 m l / g ; 比表面積 = 3 1 3 m<sup>2</sup> / g ) 0 . 3 6 k g とトルエン 3 . 5 リットルとを入れて、撹拌した。その後、5 に冷却した後、1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサメチルジシラザン 0 . 1 5 リットルとトルエン 0 . 2 リットルとの混合溶液を反応器内の温度を 5 に保ちながら 3 0 分間で滴下した。滴下終了後、5 で 1 時間撹拌し、次に 9 5 に昇温し、9 5 で 3 時間撹拌し、ろ過した。得られた固体成分をトルエン 2 リットルで 6 回、洗浄を行った。その後、トルエン 2 リットルを加えスラリーとし、一晚静置した。

10

【 0 0 8 6 】

前記で得られたスラリーに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 ( ジエチル亜鉛濃度 : 2 モル / リットル ) 0 . 2 7 リットルを投入し、撹拌した。その後、5 に冷却し、3 , 4 , 5 - トリフルオロフェノール 9 4 g とトルエン 0 . 2 リットルとの混合溶液を、反応器内の温度を 5 に保ちながら 6 0 分間で滴下した。滴下終了後、5 で 1 時間撹拌し、次に 4 0 に昇温し、4 0 で 1 時間撹拌した。その後、5 に冷却し、H<sub>2</sub>O 1 7 g を反応器内の温度を 5 に保ちながら 1 . 5 時間で滴下した。滴下終了後、5 で 1 . 5 時間撹拌し、次に 4 0 に昇温し、4 0 で 2 時間撹拌し、更に、8 0 に昇温し、8 0 で 2 時間撹拌した。その後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフィルターにて除去した後、トルエン 3 リットルを加え、9 5 で 2 時間撹拌した。静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。次に、9 5 でトルエン 3 リットルにて 4 回、室温でヘキサン 3 リットルにて 2 回、溶媒を加えて撹拌後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。次いで残りの液成分をフィルターにて除去した。その後、減圧下、室温で 1 時間乾燥することにより、固体成分 ( 以下、助触媒担体 ( a ) と称する。 ) を得た。

20

30

【 0 0 8 7 】

( 2 ) 予備重合触媒成分 ( 1 ) の調製

予め窒素置換した内容積 2 1 0 リットルの撹拌機付きオートクレーブに、ブタン 1 1 9 リットルを投入した後、ラセミ - エチレンビス ( 1 - インデニル ) ジルコニウムジフェノキシド 1 3 1 . 7 m m o l を投入し、オートクレーブを 5 0 まで昇温して撹拌を 2 時間行なった。次にオートクレーブを 3 0 まで降温して系内が安定した後、エチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で 0 . 0 3 M P a 分仕込み、前記助触媒担体 ( a ) 1 . 1 k g を投入し、続いてトリエチルアルミニウム 7 9 4 m m o l を投入して重合を開始した。エチレンを 1 . 1 k g / 時間で連続供給しながら 3 0 分経過した後、5 0 へ昇温するとともに、エチレンと水素をそれぞれ 3 . 4 k g / 時間と 9 . 9 6 リットル ( 常温常圧体積 ) / 時間で連続供給することによって合計 9 . 3 時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスなどをバージして残った固体を室温にて真空乾燥し、前記助触媒担体 ( a ) 1 g 当り 2 8 . 6 g のポリエチレンが予備重合された予備重合触媒成分 ( 1 ) を得た。

40

【 0 0 8 8 】

( 3 ) エチレン - 1 - ヘキセン共重合体の製造

前記の予備重合触媒成分 ( 1 ) を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1 - ヘキセンの共重合を実施し、エチレン - 1 - ヘキセン共重合体 ( 以下 P E ( 1 ) とする。 ) のパウダーを得た。重合条件としては、重合温度を 8 2 、重合圧力を 2 M P a 、エチレ

50



ン 100 モル % に対して水素を 0.11 モル %、エチレンと 1 - ヘキセンとの合計に対する 1 - ヘキセンモル比を 1.35 モル % とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1 - ヘキセン、水素を連続的に供給した。また、前記予備重合触媒成分とトリイソブチルアルミニウムを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量 80 kg を一定に維持した。平均重合時間 4 時間であった。得られた PE ( 1 ) のパウダーを押出機 ( 神戸製鋼所社製 LCM50 ) を用いて、フィード速度 50 kg / 時間、スクリー回転数 450 rpm、ゲート開度 50 %、サクシオン圧力 0.1 MPa、樹脂温度 200 ~ 230 の条件で造粒することにより PE ( 1 ) のペレットを得た。PE ( 1 ) のペレットの密度は 907 kg / m<sup>3</sup>、MFR は 0.16 g / 10 分、流動の活性化エネルギーは 70.5 kJ / mol、Mw / Mn は 1.4、融点は 98、動的複素粘度 (  $\eta_{100}^*$  ) が 1348 Pa・秒であった。PE ( 1 ) のペレットの評価結果を表 1 に示す。

10

#### 【0089】

##### 実施例 1

PE ( 1 ) を 83 重量 % と、エチレン - 1 - オクテン共重合体 Engage 8150 ( The Dow Chemical Company 社製：密度 868 kg / m<sup>3</sup>、MFR = 0.5 g / 10 分、融点 = 54；以下 PE ( 2 ) とする。 ) を 17 重量 % と、前記 PE ( 1 ) と PE ( 2 ) の合計重量 100 重量部に対し、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 COSMOTHENE H2181 ( The Polyolefin Company 社製：MFR = 2.0 g / 10 分、融点 = 89；以下、EVA ( 1 ) とする。 ) を 67 重量部と、ジクミルパーオキサイド ( 1 分間半減期温度 175 ) 1.2 重量部と、熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド ( 三協化成株式会社製 商品名 セルマイク C - 1；分解温度 206 ) 7.5 重量部と、重質炭酸カルシウム 17 重量部と、ステアリン酸 1.7 重量部と、酸化亜鉛 1.7 重量部とを、ロール混練機を用いて、ロール温度 115、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を 12 cm x 12 cm x 2.0 cm の金型に充填し、温度 165、時間 30 分間、圧力 150 kg / cm<sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 2 に示す。

20

30

#### 【0090】

##### 実施例 2

PE ( 1 ) を 67 重量 % と、PE ( 2 ) を 33 重量 % と、前記 PE ( 1 ) と PE ( 2 ) の合計重量 100 重量部に対し、EVA ( 1 ) を 67 重量部と、ジクミルパーオキサイド ( 1 分間半減期温度 175 ) 1.2 重量部と、熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド ( 三協化成株式会社製 商品名 セルマイク C - 1；分解温度 206 ) 7.3 重量部と、重質炭酸カルシウム 17 重量部と、ステアリン酸 1.7 重量部と、酸化亜鉛 1.7 重量部とを、ロール混練機を用いて、ロール温度 115、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を 12 cm x 12 cm x 2.0 cm の金型に充填し、温度 165、時間 30 分間、圧力 150 kg / cm<sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 2 に示す。

40

#### 【0091】

##### 実施例 3

PE ( 1 ) を 83 重量 % と、エチレン - 1 - オクテン共重合体 Engage 8003 ( The Dow Chemical Company 社製：密度 885 kg / m<sup>3</sup>、MFR = 1.0 g / 10 分、融点 = 75；以下 PE ( 3 ) とする。 ) を 17 重量 % と、

50

前記 P E ( 1 ) と P E ( 3 ) の合計重量 1 0 0 重量部に対し、  
 E V A ( 1 ) を 6 7 重量部と、  
 ジクミルパーオキサイド ( 1 分間半減期温度 1 7 5 ) 1 . 2 重量部と、  
 熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド ( 三協化成株式会社製 商品名 セルマイク  
 C - 1 ; 分解温度 2 0 6 ) 7 . 5 重量部と、  
 重質炭酸カルシウム 1 7 重量部と、  
 ステアリン酸 1 . 7 重量部と、  
 酸化亜鉛 1 . 7 重量部とを、  
 ロール混練機を用いて、ロール温度 1 1 5 、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂  
 組成物を得た。前記樹脂組成物を 1 2 c m × 1 2 c m × 2 . 0 c m の金型に充填し、温度 10  
 1 6 5 、時間 3 0 分間、圧力 1 5 0 k g / c m <sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱お  
 よび加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 9 2 】

##### 実施例 4

P E ( 1 ) を 6 7 重量%と、P E ( 3 ) を 3 3 重量%と、  
 前記 P E ( 1 ) と P E ( 3 ) の合計重量 1 0 0 重量部に対し、  
 E V A ( 1 ) を 6 7 重量部と、  
 ジクミルパーオキサイド ( 1 分間半減期温度 1 7 5 ) 1 . 2 重量部と、  
 熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド ( 三協化成株式会社製 商品名 セルマイク  
 C - 1 ; 分解温度 2 0 6 ) 7 . 3 重量部と、  
 重質炭酸カルシウム 1 7 重量部と、  
 ステアリン酸 1 . 7 重量部と、  
 酸化亜鉛 1 . 7 重量部とを、  
 ロール混練機を用いて、ロール温度 1 1 5 、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂  
 組成物を得た。前記樹脂組成物を 1 2 c m × 1 2 c m × 2 . 0 c m の金型に充填し、温度  
 1 6 5 、時間 3 0 分間、圧力 1 5 0 k g / c m <sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱お  
 よび加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 9 3 】

##### 実施例 5

P E ( 1 ) を 8 3 重量%と、エチレン - 1 - ブテン共重合体 T a f m e r A 1 0 8 5 30  
 ( 三井化学株式会社製 : 密度 8 8 5 k g / m <sup>3</sup> 、 M F R = 1 . 2 g / 1 0 分、融点 = 6 9  
 ; 以下 P E ( 4 ) とする。 ) を 1 7 重量%と、  
 前記 P E ( 1 ) と P E ( 4 ) の合計重量 1 0 0 重量部に対し、  
 E V A ( 1 ) を 6 7 重量部と、  
 ジクミルパーオキサイド ( 1 分間半減期温度 1 7 5 ) 1 . 2 重量部と、  
 熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド ( 三協化成株式会社製 商品名 セルマイク  
 C - 1 ; 分解温度 2 0 6 ) 7 . 5 重量部と、  
 重質炭酸カルシウム 1 7 重量部と、  
 ステアリン酸 1 . 7 重量部と、  
 酸化亜鉛 1 . 7 重量部とを、  
 ロール混練機を用いて、ロール温度 1 1 5 、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂  
 組成物を得た。前記樹脂組成物を 1 2 c m × 1 2 c m × 2 . 0 c m の金型に充填し、温度  
 1 6 5 、時間 3 0 分間、圧力 1 5 0 k g / c m <sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱お  
 よび加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 9 4 】

##### 実施例 6

P E ( 1 ) を 6 7 重量%と、P E ( 4 ) を 3 3 重量%と、  
 前記 P E ( 1 ) と P E ( 4 ) の合計重量 1 0 0 重量部に対し、  
 E V A ( 1 ) を 6 7 重量部と、  
 ジクミルパーオキサイド ( 1 分間半減期温度 1 7 5 ) 1 . 2 重量部と、

10

20

30

40

50

熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド（三協化成株式会社製 商品名 セルマイク C - 1 ; 分解温度 206 °C）7.3 重量部と、  
重質炭酸カルシウム 1.7 重量部と、  
ステアリン酸 1.7 重量部と、  
酸化亜鉛 1.7 重量部とを、  
ロール混練機を用いて、ロール温度 115 °C、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を 12 cm × 12 cm × 2.0 cm の金型に充填し、温度 165 °C、時間 30 分間、圧力 150 kg / cm<sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 2 に示す。  
【0095】

10

#### 実施例 7

PE ( 1 ) を 6.7 重量%と、PE ( 2 ) を 3.3 重量%と、  
前記 PE ( 1 ) と PE ( 2 ) の合計重量 10.0 重量部に対し、  
EVA ( 1 ) を 12.2 重量部と、  
ジクミルパーオキサイド（1 分間半減期温度 175 °C）1.6 重量部と、  
熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド（三協化成株式会社製 商品名 セルマイク C - 1 ; 分解温度 206 °C）6.4 重量部と、  
重質炭酸カルシウム 2.2 重量部と、  
ステアリン酸 2.2 重量部と、  
酸化亜鉛 2.2 重量部とを、  
ロール混練機を用いて、ロール温度 115 °C、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を 12 cm × 12 cm × 2.0 cm の金型に充填し、温度 165 °C、時間 30 分間、圧力 150 kg / cm<sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 2 に示す。  
【0096】

20

#### 実施例 8

PE ( 1 ) を 6.0 重量%と、PE ( 2 ) を 4.0 重量%と、  
前記 PE ( 1 ) と PE ( 2 ) の合計重量 10.0 重量部に対し、  
ジクミルパーオキサイド（1 分間半減期温度 175 °C）0.7 重量部と、  
熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド（三協化成株式会社製 商品名 セルマイク C - 1 ; 分解温度 206 °C）4.5 重量部と、  
重質炭酸カルシウム 1.0 重量部と、  
ステアリン酸 1 重量部と、  
酸化亜鉛 1 重量部とを、  
ロール混練機を用いて、ロール温度 115 °C、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を 12 cm × 12 cm × 2.0 cm の金型に充填し、温度 165 °C、時間 30 分間、圧力 150 kg / cm<sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 2 に示す。  
【0097】

30

#### 比較例 1

EVA ( 1 ) を 10.0 重量部と、  
前記 EVA ( 1 ) の重量 10.0 重量部に対し、  
ジクミルパーオキサイド（1 分間半減期温度 175 °C）0.7 重量部と、  
熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド（三協化成株式会社製 商品名 セルマイク C - 1 ; 分解温度 206 °C）3.1 重量部と、  
重質炭酸カルシウム 1.0 重量部と、  
ステアリン酸 1 重量部と、  
酸化亜鉛 1 重量部とを、  
ロール混練機を用いて、ロール温度 115 °C、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を 12 cm × 12 cm × 2.0 cm の金型に充填し、温度

40

50

165、時間30分間、圧力150 kg/cm<sup>2</sup>の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表3に示す。

【0098】

#### 比較例2

PE(1)を100重量%と、  
前記PE(1)の重量100重量部に対し、  
EVA(1)を67重量部と、  
ジクミルパーオキサイド(1分間半減期温度175)1.2重量部と、  
熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド(三協化成株式会社製 商品名 セルマイクC-1; 分解温度206)7.5重量部と、  
重質炭酸カルシウム16.7重量部と、  
ステアリン酸1.7重量部と、  
酸化亜鉛1.7重量部とを、  
ロール混練機を用いて、ロール温度115、混練時間5分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を12cm×12cm×2.0cmの金型に充填し、温度165、時間30分間、圧力150 kg/cm<sup>2</sup>の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表3に示す。

10

【0099】

#### 比較例3

エチレン-1-ヘキセン共重合体 Enable 2703CH(Exxon社製: 密度924 kg/m<sup>3</sup>、MFR=0.3 g/10分、Ea=36.7 kJ/mol、Mw/Mnは3.3、融点は119、動的複素粘度( $\eta_{100}^*$ )が2340 Pa・秒; 以下PE(5)とする。)を67重量%と、エチレン-1-オクテン共重合体 Engage 8480(The Dow Chemical Company社製: 密度901 kg/m<sup>3</sup>、MFR=0.9 g/10分、Mw/Mnは2.0、Ea=59.8 kJ/mol、融点=97; 以下PE(6)とする。)を33重量%と、  
前記PE(5)とPE(6)の合計重量100重量部に対し、  
EVA(1)を67重量部と、  
ジクミルパーオキサイド(1分間半減期温度175)1.2重量部と、  
熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド(三協化成株式会社製 商品名 セルマイクC-1; 分解温度206)7.5重量部と、  
重質炭酸カルシウム17重量部と、  
ステアリン酸1.7重量部と、  
酸化亜鉛1.7重量部とを、  
ロール混練機を用いて、ロール温度125、混練時間5分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を12cm×12cm×2.0cmの金型に充填し、温度165、時間30分間、圧力150 kg/cm<sup>2</sup>の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表3に示す。

20

30

【0100】

#### 比較例4

エチレン-1-ヘキセン共重合体 スミカセンE FV203(住友化学社製: 密度908 kg/m<sup>3</sup>、MFR=2.0 g/10分、Ea=34.1 kJ/mol、融点=115、Mw/Mnは3.0、動的複素粘度( $\eta_{100}^*$ )が2090 Pa・秒; 以下、PE(7)とする。)を60重量%と、PE(6)を40重量%と、  
前記PE(7)とPE(6)の合計重量100重量部に対し、  
ジクミルパーオキサイド(1分間半減期温度175)0.7重量部と、  
熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド(三協化成株式会社製 商品名 セルマイクC-1; 分解温度206)4.5重量部と、  
重質炭酸カルシウム10重量部と、  
ステアリン酸1重量部と、

40

50

酸化亜鉛 1 重量部とを、

ロール混練機を用いて、ロール温度 125、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を 12 cm × 12 cm × 2.0 cm の金型に充填し、温度 165、時間 30 分間、圧力 150 kg / cm<sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 3 に示す。

【0101】

比較例 5

PE (7) を 67 重量%と、PE (6) を 33 重量%と、

前記 PE (7) と PE (6) の合計重量 100 重量部に対し、

EVA (1) を 67 重量部と、

ジクミルパーオキサイド (1 分間半減期温度 175) 1.2 重量部と、

熱分解型発泡剤であるアゾジカルボンアミド (三協化成株式会社製 商品名 セルマイク C-1; 分解温度 206) 7.5 重量部と、

重質炭酸カルシウム 17 重量部と、

ステアリン酸 1.7 重量部と、

酸化亜鉛 1.7 重量部とを、

ロール混練機を用いて、ロール温度 125、混練時間 5 分間の条件で混練を行い、樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を 12 cm × 12 cm × 2.0 cm の金型に充填し、温度 165、時間 30 分間、圧力 150 kg / cm<sup>2</sup> の条件で充填した樹脂組成物を加熱および加圧して、架橋発泡体を得た。得られた架橋発泡体の物性評価結果を表 3 に示す。

【0102】

【表 1】

Sample		PE(1)	PE(2)	PE(3)	PE(4)	PE(5)	PE(6)	PE(7)	EVA(1)
密度	kg/m <sup>3</sup>	907	868	885	885	924	901	908	
MFR	g/10 分	0.16	0.5	1.0	1.2	0.3	0.9	2.0	2.0
Mw/Mn	—	11.4				3.3	2.0	3.0	
Ea	kJ/mol	70.5				36.7	59.8	34.1	
融点	°C	98	54	75	69	119	97	115	89
$\eta^*_{100}$	Pa・秒	1348				2340		2090	

【0103】

【表 2】

		単位	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8
含有量	PE (1)	重量%	83	67	83	67	83	67	67	60
	PE (2)		17	33	0	0	0	0	33	40
	PE (3)		0	0	17	33	0	0	0	0
	PE (4)		0	0	0	0	17	33	0	0
	EVA (1)	重量部	67	67	67	67	67	67	122	0
	ジクミルパーオキサイド	重量部	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.6	0.7
	アゾジカルボンアミド	重量部	7.5	7.3	7.5	7.3	7.5	7.3	6.4	4.5
架橋発泡体の物性	密度	kg/m <sup>3</sup>	90	100	93	93	93	93	130	113
	硬度	—	40	38	43	37	41	39	46	37
	圧縮永久歪	%	63	66	63	66	64	63	66	71
	引張破断強度	kg/cm	11	11	11	11	11	12	11	12
	反発弾性	%	47	47	45	46	44	46	47	47

【0104】

【表 3】

			比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
含有量	PE (1)	重量%	0	100	0	0	0
	PE (5)		0	0	67	0	0
	PE (6)		0	0	33	40	33
	PE (7)		0	0	0	60	67
	EVA (1)	重量部	100	67	67	0	67
	ジクミルハ <sup>°</sup> ーオキサイト <sup>°</sup>	重量部	0.7	1.2	1.2	0.7	1.2
	アゾ <sup>°</sup> ジ <sup>°</sup> カルホ <sup>°</sup> ンアミト <sup>°</sup>	重量部	3.1	7.5	7.5	4.5	7.5
架橋発泡 体の物性	密度	kg/m <sup>3</sup>	153	87	90	90	90
	硬度	—	45	42	41	37	38
	圧縮永久歪	%	69.5	67.6	61	74	60.5
	引張破断強度	kg/cm	10	10	11	12	12
	反発弾性	%	45	41	40	42	42

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F074 AA17 AA19 AA20 AA21 AA22 AA98 AB00 AB03 AB05 AC21  
AC24 AD09 BA13 BB02 CA24 CC04Y CC06Y DA02 DA08 DA09  
DA24 DA32 DA33 DA59  
4J002 BB05W BB05X BB06Y BB07Y BB10Y BB15W BB15X DE207 EK036 EK056  
EK066 EQ017 EQ027 ES007 ET007 EU007 EU187 EV267 FD146 FD150  
FD327 GC00 GF00 GR00