

(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
2010年7月1日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/073589 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 9/06 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
A43B 13/04 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/007069

(22) 国際出願日: 2009年12月21日(21.12.2009)

(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 2008-325652 2008年12月22日(22.12.2008) JP
特願 2008-325655 2008年12月22日(22.12.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社(Asahi Kasei Chemicals Corporation) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 清水大助(SHIMIZU, Daisuke) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 荒木祥文(ARAKI, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 鈴木勝美(SUZUKI, Katsumi) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 草ノ瀬康弘(KUSANOSE, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 堀内美花(HO-

RIUCHI, Mika) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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: CROSSLINKABLE AND FOAMABLE COMPOSITION, CROSSLINKED FOAMED OBJECT, AND SHOE MIDSOLE COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 架橋発泡用組成物、架橋発泡体及びこれを用いた靴用ミッドソール

(57) Abstract: A crosslinked foamed object and a shoe midsole which have an excellent balance among various material properties, i.e., lightweight properties, flexibility, compression set, tear strength, resilience, and stability to molding, and a crosslinkable and foamable composition which gives the foamed object and the midsole. The crosslinkable and foamable composition comprises (A) an ethylene copolymer, (B) a copolymer comprising a vinylaromatic monomer unit and a conjugated diene monomer unit having an unsaturated bond, (C) an organic peroxide, and (D) a blowing agent, wherein the ratio of the mass of the ingredient (A) to the mass of the ingredient (B), (A)/(B), is from 97/3 to 50/50, and the ingredient (B) contains the vinylaromatic monomer unit in an amount of 5-80 mass% of the ingredient (B) and the conjugated diene monomer unit in an amount of 5-55 mass% of the ingredient (B).

(57) 要約: 【課題】軽量性、柔軟性、圧縮永久歪み、引裂強度、反発弾性及び成形安定性の各種物性バランスに優れた架橋発泡体及び靴用ミッドソール、並びに、それらを与える架橋発泡用組成物を提供すること。【解決手段】(A) エチレン系共重合体と、(B) ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体単位と、を含む共重合体と、(C) 有機過酸化化物と、(D) 発泡剤と、を含み、前記(B)成分に対する前記(A)成分の質量比(A/B)が、97/3~50/50であり、前記(B)成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を(B)成分中に5質量%以上80質量%以下含み、かつ、前記共役ジエン単量体単位を(B)成分中に5~55質量%含む、架橋発泡用組成物とすること。

WO 2010/073589 A1

明 細 書

発明の名称：

架橋発泡用組成物、架橋発泡体及びこれを用いた靴用ミッドソール

技術分野

[0001] 本発明は、架橋発泡用組成物、架橋発泡体及びこれを用いた靴用ミッドソールに関する。

背景技術

[0002] 近年、軽量化の観点から発泡体材料が注目されている。しかしながら、樹脂やエラストマーからなる組成物を単に発泡しただけでは機械強度が低下してしまい、長期間の使用において劣化・ヘタリ等の問題が生じてしまう。そこで、架橋発泡体とすることで、軽量、かつ、機械強度の高い材料として、自動車関係部品、建築関係部品、各種包装材料、日用品等に広く用いられている。

[0003] 代表的な架橋発泡体としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）が知られているが、熔融時の張力が低いために脱泡し易く、発泡倍率が上がらずに、比重が高くなってしまう。さらには、脱泡による肌荒れが顕著に現れるという問題もある。

[0004] そこで、エチレン・ α -オレフィン系共重合体を用いた架橋発泡体に関する提案がなされている。特許文献1には、エチレン・ α -オレフィン系共重合体を有機過酸化物、架橋助剤及び発泡剤を用いて架橋発泡させた架橋発泡体が記載されている。特許文献2には、エチレン・ α -オレフィン系共重合体にEVA、及び／又は低密度ポリエチレンを添加した組成物を架橋発泡した架橋発泡体が記載されている。また、エチレン系共重合体にスチレン系ブロック共重合体を添加することによって、架橋発泡体の改質及び物性向上が検討されており、特許文献3には、エチレン系共重合体にスチレン系ブロック共重合体を特定の割合で添加する架橋発泡体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-344924号公報

特許文献2：特開2002-302565号公報

特許文献3：特開2004-107519号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、エチレン系共重合体に対してスチレン系ブロック共重合体を添加しても、各種物性のバランスがとれた架橋発泡体とすることは難しい。例えば、特許文献3の架橋発泡体においては、エチレン・ α -オレフィン系共重合体の硬度が低く、高発泡倍率で架橋を行った場合には、脱泡や架橋発泡体の型崩れが生じるといった問題が発生してしまい、軽量化された架橋発泡体を得難い、あるいは、軽量の架橋発泡体を得られたとしても、機械物性等が大きく低下してしまうことが多い。すなわち、軽量化と高い機械物性を併せ持つ架橋発泡体を作り出す方法は、これまでに知られていない。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、軽量性、柔軟性、圧縮永久歪み、引裂強度、反発弾性及び成形安定性の各種物性バランスに優れた架橋発泡体及び靴用ミッドソール、並びに、それらを与える架橋発泡用組成物を提供することを目的の一つとする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、エチレン系共重合体に対して、特定の構造を有するビニル芳香族系共重合体を、特定の割合で配合することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

(A) エチレン系共重合体と、

(B) ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体

単位と、を含むビニル芳香族系共重合体と、

(C) 有機過酸化物と、

(D) 発泡剤と、

を含み、

前記 (B) 成分に対する前記 (A) 成分の質量比 (A/B) が、 $97/3 \sim 50/50$ であり、

前記 (B) 成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を (B) 成分中に 5 質量 % 以上 80 質量 % 以下含み、かつ、前記共役ジエン単量体単位を (B) 成分中に 5 ~ 55 質量 % 含む、架橋発泡用組成物。

[2]

(A) エチレン系共重合体と、

(B) ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体単位と、を含むビニル芳香族系共重合体と、

(C) 有機過酸化物と、

(D) 発泡剤と、

を含み、

前記 (B) 成分に対する前記 (A) 成分の質量比 (A/B) が、 $97/3 \sim 50/50$ であり、

前記 (B) 成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を (B) 成分中に 5 質量 % 以上 45 質量 % 未満含み、かつ、前記共役ジエン単量体単位を (B) 成分中に 5 ~ 50 質量 % 含む、架橋発泡用組成物。

[3]

(A) エチレン系共重合体と、

(B) ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体単位と、を含み、かつ、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも有する、ビニル芳香族系共重合体と、

(C) 有機過酸化物と、

(D) 発泡剤と、

を含み、

前記（Ｂ）成分に対する前記（Ａ）成分の質量比（Ａ／Ｂ）が、 $97/3 \sim 50/50$ であり、

前記（Ｂ）成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を（Ｂ）成分中に 45 質量％以上 80 質量％以下含み、前記（Ｂ）成分の 45 質量％以上が前記ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックに含まれ、かつ、前記共役ジエン単量体単位を（Ｂ）成分中に $5 \sim 55$ 質量％含む、架橋発泡用組成物。

〔４〕

前記（Ａ）成分が、エチレン・ α -オレフィン系共重合体である、〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

〔５〕

前記（Ｂ）成分が、スチレン系ブロック共重合体である、〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

〔６〕

前記（Ｂ）成分に対する前記（Ａ）成分の質量比（Ａ／Ｂ）が、 $95/5 \sim 70/30$ である、〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

〔７〕

前記（Ｂ）成分が、前記共役ジエン単量体単位を（Ｂ）成分中に $10 \sim 30$ 質量％含む、〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

〔８〕

（Ｅ）架橋助剤を更に含有する、〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

〔９〕

前記（Ｂ）成分が、前記（Ｂ）成分中の二重結合の少なくとも一部が水素添加されている水素添加ビニル芳香族系ブロック共重合体である、〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

〔１０〕

前記（Ｂ）成分が、水素添加スチレン系ブロック共重合体である、〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

〔１１〕

前記（Ｂ）成分が、スチレンを主体とする重合体ブロックと、１、３－ブタジエンを主体とする重合体ブロックと、からなるブロック共重合体を水素添加したものである、〔１〕～〔１０〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

〔１２〕

水素添加前の１，３－ブタジエンを主体とする重合体ブロックにおける、共役ジエン単量体単位の１，２－ビニル結合量が、５～５０％である、〔１１〕に記載の架橋発泡用組成物。

〔１３〕

前記（Ｂ）成分の動的粘弾性測定（１Ｈｚ）により得られる $\tan \delta$ ピーク温度が－８０℃以上、－３０℃以下の範囲にある、〔１２〕に記載の架橋発泡用組成物。

〔１４〕

前記（Ｂ）成分が、官能基を有する、〔１〕～〔１３〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

〔１５〕

〔１〕～〔１４〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物を、架橋発泡することによって得られる架橋発泡体。

〔１６〕

〔２〕，〔４〕～〔１５〕のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物を、架橋発泡することによって得られる、架橋発泡体であって、

比重が０．１以上０．５０以下の範囲にあり、反発弾性が３０％以上８０％以下の範囲にあり、硬度（ショアーＣ）が３０以上７０以下の範囲にある、架橋発泡体。

〔 1 7 〕

〔 3 〕 ～ 〔 1 5 〕 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物を、架橋発泡することによって得られる、架橋発泡体であって、

比重が 0. 0 5 以上 0. 1 5 以下の範囲にあり、硬度（ショアー C）が 3 0 以上 7 0 以下の範囲にある、架橋発泡体。

〔 1 8 〕

前記架橋発泡体の反発弾性が 3 0 % 以上 8 0 % 以下である、〔 1 7 〕 に記載の架橋発泡体。

〔 1 9 〕

〔 1 5 〕 ～ 〔 1 8 〕 のいずれか一項に記載の架橋発泡体を含む靴用ミッドソール。

発明の効果

- [0010] 本発明の架橋発泡用組成物によれば、軽量性、柔軟性、圧縮永久歪み、引裂強度、反発弾性及び成形安定性の各種物性バランスに優れた架橋発泡体及び靴用ミッドソールとすることができる。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

本実施形態で用いる「主体として」とは、単量体単位がブロック中に 6 0 質量%以上含まれていることを指す。例えば、「A 単位を主体とする重合体ブロック」の場合、ブロック中に A（モノマー）単位が 6 0 質量%以上含まれていることを指す。

- [0012] 本実施形態に係る架橋発泡用組成物は、架橋発泡前の組成物であり、
- （A）エチレン系共重合体と、
 - （B）ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体単位と、を含む共重合体と、

(C) 有機過酸化物と、

(D) 発泡剤と、

を含み、

前記 (B) 成分に対する前記 (A) 成分の質量比 (A/B) が、 $97/3 \sim 50/50$ であり、

前記 (B) 成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を (B) 成分中に 5 質量 % 以上 80 質量 % 以下含み、かつ、前記共役ジエン単量体単位を (B) 成分中に 5 ~ 55 質量 % 含む。

これにより、少なくとも軽量性、柔軟性、圧縮永久歪み、引裂強度、反発弾性、及び成形安定性の物性バランスに優れた架橋発泡体とすることができる。

[0013] そして、本実施形態に係る架橋発泡用組成物の一形態は、架橋発泡前の組成物であり、

(A) エチレン系共重合体と、

(B) ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体単位を含む共重合体と、

(C) 有機過酸化物と、

(D) 発泡剤と、

を含み

前記 (B) 成分に対する (A) 成分の質量比 (A/B) が、 $97/3 \sim 50/50$ であり、

前記 (B) 成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を (B) 成分中に 5 質量 % 以上 45 質量 % 未満含み、かつ、前記共役ジエン単量体単位を (B) 成分中に 5 ~ 50 質量 % 含む。

[0014] 本実施形態において、(B) 成分中における前記ビニル芳香族単量体単位の含有量を、5 質量 % 以上 45 質量 % 未満とすることで、特に、優れた反発弾性、引張強度、及び圧縮永久歪みを有するだけでなく、更には、軽量かつ柔軟で、成形安定性にも優れた架橋発泡体とすることができる。

[0015] さらに、本実施形態に係る架橋発泡用組成物のさらに別の形態は、架橋発泡前の組成物であり、

(A) エチレン系共重合体と、

(B) ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体単位と、を含み、かつ、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも有する、共重合体と、

(C) 有機過酸化物と、

(D) 発泡剤と、

を含み、

前記 (B) 成分に対する (A) 成分の質量比 (A/B) が、 $97/3 \sim 50/50$ であり、

前記 (B) 成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を (B) 成分中に 45 質量%以上 80 質量%以下含み、前記 (B) 成分の 45 質量%以上が前記ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、かつ、前記共役ジエン単量体単位を (B) 成分中に 5 ~ 55 質量%含む。

[0016] 本実施形態において、(B) 成分中における前記ビニル芳香族単量体単位の含有量を、45 質量%以上 80 質量%以下とし、かつ、(B) 成分の 45 質量%以上を、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックとすることで、特に、軽量かつ柔軟でありながら、圧縮永久歪み、引裂強度、反発弾性及び成形安定性にも優れた架橋発泡体及び靴用ミッドソールとすることができる。

[0017] < (A) エチレン系共重合体 >

(A) エチレン系共重合体は、エチレンを構成単位として含む共重合体である。エチレン系共重合体としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。エチレン系共重合体としては、例えば、エチレンの重合体であるポリエチレン (PE) や、エチレンと酢酸ビニルとを共重合させて得られるエチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレンと炭素原子数 3 ~ 10 の α -オレフィンとからなる低結晶性のランダム共重合体であるエチレ

ン・ α -オレフィン系共重合体、エチレンと α -オレフィンを含むブロック共重合体（例えば、ハードセグメントが結晶性ポリエチレンで、ソフトセグメントがエチレン-オクテンのランダムブロックからなるマルチブロック共重合体等）等が挙げられる。

[0018] 本実施形態においてポリエチレンを用いる場合は、その種類は限定されず、公知のものを用いることができる。例えば、高密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン等が挙げられる。また、ポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂の混合物を用いる場合であっても、各種物性が良好な架橋発泡体を得ることができる。この場合の架橋発泡方法としては、特に限定されないが、例えば、特許第4313637号公報に記載されているように、押出機で組成物を混合し樹脂シートを得た後に、電子線架橋を施すことによって組成物を架橋させ、その後、更に加熱して発泡させてもよい。

[0019] 本実施形態では、エチレンと、エチレン以外の2種類以上の化合物からなる3種類以上の共重合体を用いてもよい。例えば、エチレンと、2種の α -オレフィンとからなる共重合体（ターポリマー）や、エチレンと、 α -オレフィンと、不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等）とからなる共重合体を Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 等の金属イオンで架橋したもの（アイオノマー）等も使用できる。

[0020] 本実施形態では、これらのエチレン系共重合体を単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、有機過酸化物との反応性や成形加工性の観点から、エチレンと α -オレフィンとを含むエチレン・ α -オレフィン系共重合体が好ましく、エチレンと炭素原子数3～10の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体がより好ましく、エチレンと炭素原子数3～6の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体がさらに好ましく、エチレンと炭素原子数3、4であるプロピレンや1-ブテンとからなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体がいかに好ましい。

[0021] エチレン・ α -オレフィン系共重合体は、公知の重合方法により得ることができる。例えば、チーグラ-ナッタ触媒やメタロセン触媒のような重合触媒を用いて、ヘキサンやヘプタン、トルエン、キシレンのような不活性溶媒中で重合する方法等が挙げられる。

[0022] < (B) ビニル芳香族系共重合体 >

(B) ビニル芳香族系共重合体は、ビニル芳香族単量体単位 (I) と共役ジエン単量体単位 (I I) とを含むブロック共重合体である。(B) ビニル芳香族系共重合体は、ビニル芳香族単量体単位 (I) を 5 質量%以上 80 質量%以下含み、かつ、共役ジエン単量体単位 (I I) を (B) 成分中に 5 ~ 55 質量%含む。本実施形態では、本実施形態の目的を損なわない範囲であれば、ビニル芳香族単量体単位 (I) 及び共役ジエン単量体単位 (I I) 以外の構成単位として、他の重合性モノマーを含有してもよい。

[0023] 例えば、ビニル芳香族単量体単位 (I) 20 質量%と、共役ジエン単量体単位 (I I) 80 質量%と、からなるブロック共重合体に対して、共役ジエン単量体単位の不飽和結合を選択的に 60 % 水素添加したブロック共重合体は、結果として、ビニル芳香族単量体単位 (I) が 20 質量%、共役ジエン単量体単位 (I I) が 32 質量% (共役ジエン単量体単位 80 質量%のうちの 40 % にあたる 32 質量%分が水素添加されずに残る。) となる。

[0024] (B) 成分に含まれるビニル芳香族単量体単位 (I) としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。(B) 成分としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上で使用する。これらの中では、スチレンが好ましい。

[0025] (B) 成分におけるビニル芳香族単量体単位 (I) の含有量は、5 ~ 80 質量%であればよく、かかる含有量とすることで、架橋発泡体に適度な硬度等を付与することができる。それによって発泡体の形状が安定化し、高発泡倍率での架橋発泡が可能となる。その結果、少なくとも軽量性、柔軟性、圧

縮永久歪み、引裂強度、反発弾性及び成形安定性のバランスに優れた架橋発泡体とすることができる。(B)成分におけるビニル芳香族単量体単位(I)の含有量5~80質量%の範囲の内でも、その含有量を多くしたり、少なくしたりすることによって、上記した架橋発泡体の各種物性バランスを維持しつつ、その中で特定の物性を一層向上させることができる。

[0026] 例えば、(B)成分におけるビニル芳香族単量体単位(I)の含有量を、5質量%~45質量%未満とすることで、特に優れた反発弾性、引裂き強度及び圧縮永久歪みを有するだけでなく、軽量かつ柔軟で、成形安定性も優れたものにできるため好ましく、15~30質量%とすることがより好ましい。かかる含有量とすることで、各種物性のなかでも、反発弾性、引裂強度及び圧縮永久歪みが特に優れている架橋発泡体とすることができる。

[0027] (B)成分におけるビニル芳香族単量体単位(I)の含有量を、45質量%以上80質量%以下とし、かつその45質量%以上が少なくとも1つ以上のビニル芳香族ブロックセグメント(ビニル芳香族単量体単位(I)を主体とする重合体ブロックセグメント)に含まれている。かかる成分とすることで、特に軽量かつ柔軟でありながら、圧縮永久歪み、引裂強度、反発弾性及び成形安定性も優れたものにできるため好ましく、(B)成分におけるビニル芳香族単量体単位(I)の含有量を55~70質量%とすることがより好ましい。かかる含有量とすることで、架橋発泡時により高発泡させることが可能となるため、各種物性のなかでも、軽量性と柔軟性が特に優れている架橋発泡体とすることができる。

[0028] (B)成分に含まれる共役ジエン単量体単位(II)とは、共役二重結合を有するジオレフィンである。本実施形態で用いることができるジオレフィンは、特に限定されず、公知のものを用いることができる。例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、ミルセン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ペンタジエン、

3-フェニル-1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、3-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2-ベンジル-1, 3-ブタジエン、2-p-トリル-1, 3-ブタジエン、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらは、1種単独又は2種以上で用いることができる。これらの中では、1, 3-ブタジエンが好ましい。

[0029] 本実施形態において、(B)成分における共役ジエン単量体単位(I I)の含有量は、少なくとも5~55質量%であればよく、特に、(B)成分においてビニル芳香族単量体単位(I)を5質量%以上45質量%未満含む場合は、5~50質量%であることが好ましく、(B)成分においてビニル芳香族単量体単位(I)を45質量%以上80質量%以下含む場合は、5~55質量%であることが好ましい。そして、いずれの場合であっても、より好ましくは7~40質量%であり、さらに好ましくは10~30質量%である。

[0030] 本実施形態において、共役ジエン単量体単位(I I)を上記割合で含む(B)成分を用いることにより、(A)成分と(B)成分の架橋反応速度を同程度に制御することができる。これにより、架橋ムラが少なく、微細で均一な発泡が生じ、更には、独立気泡度の高い架橋発泡が得られるため、圧縮永久歪み、反発弾性、引裂強度に優れ、かつ、外観性にも優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0031] (B)成分の構造は、特に限定されず、例えば、以下のものが挙げられる；

(1) 共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体及びその水素添加物、(2) 共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物と他の重合性モノマーとの共重合体及びその水素添加物、(3) ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)等。

ここで、(2)の他の重合性モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲ

ン化ビニル；酢酸ビニル；アクリル酸及びアクリル酸メチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらの中でも、架橋反応性の観点から、(B)成分中の二重結合の少なくとも一部が水素添加されている水素添加ビニル芳香族系ブロック共重合体が好ましい。

[0032] (B)成分の数平均分子量は、特に限定されず、加工性形成及び物性バランスの観点から、通常1000以上であり、好ましくは5000～500万であり、さらに好ましくは1万～50万である。

[0033] (B)成分としては、ビニル芳香族単量体としてスチレンを含むスチレン系ブロック共重合体及びその水素添加物が好ましい。具体的には、スチレンを主体とする重合体ブロックと、1,3-ブタジエンを主体とする重合体ブロックと、からなるブロック共重合体及びその水素添加物がより好ましい。より具体的には、スチレン-ブタジエン-スチレン構造を有するブロック共重合体及びその水素添加物等が挙げられる。この場合、水素添加前のブロック共重合体中の共役ジエン単量体単位(I I)部分のミクロ構造(シス、トランス、ビニルの比率)は、特に限定されないが、共役ジエン単量体単位として用いた1,3-ブタジエンの1,2-ビニル結合含有量は、5～90%であることが好ましく、5～80%であることがより好ましく、5～50%であることがさらに好ましい。また、水素添加によって、共役ジエン単量体単位(I I)の1,2-ビニル結合量の70%以上を水素添加することが好ましい。かかるブロック共重合体を用いた架橋発泡用組成物では、架橋発泡する際に1,2-ビニル結合部位での架橋反応を抑制することができる。その結果、得られる架橋発泡体の反発弾性、引裂強度、圧縮永久歪みがより一層改善される。

[0034] (B)成分の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてリビングアニオン重合する方法等が挙げられる。

[0035] 炭化水素溶媒としては、特に限定されず、公知の溶媒を用いることができ

る。例えば、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、等が挙げられる。これらの炭化水素溶媒は1種単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] 開始剤としては、特に限定されず、一般的に共役ジエン化合物及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1～20の脂肪族及び芳香族炭化水素リチウム化合物が挙げられ、具体的には、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物等が挙げられる。より具体的には、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムの反応生成物、ジビニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムと1, 3-ブタジエンの反応生成物等が挙げられる。

[0037] ビニル芳香族系共重合体は、従来公知の方法によって水素添加することができる。水素添加触媒としては、特に限定されず、従来から公知である水素添加触媒を用いることができる。具体的には、

(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水素添加触媒、

(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と、有機アルミニウム等の還元剤と、を用いる、いわゆるチーグラ一型水素添加触媒、

(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水素添加触媒、等が挙げられる。その他にも、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水素添加触媒を使用できる。それらの中でも、好ましい水素添加触媒としては、チタノセン化合物及び／又は還元性有機金属化合物が挙げられる。

[0038] チタノセン化合物としては、例えば、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用でき、具体的には、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上有する化合物等が挙げられる。

[0039] 還元性有機金属化合物としては、例えば、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、有機亜鉛化合物等が挙げられる。

[0040] 水添反応の反応条件は、特に限定されないが、通常0~200℃、より好ましくは30~150℃の温度範囲で実施される。水添反応における水素の圧力は、特に限定されないが、通常0.1~15MPaであり、好ましくは0.2~10MPaであり、さらに好ましくは0.3~5MPaである。また、水添反応時間は、通常3分~10時間、好ましくは10分~5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、あるいはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

[0041] 上記のようにして得られた水素添加ブロック共重合体の溶液は、必要に応じて、触媒残査を除去し、水素添加ブロック共重合体を溶媒から分離することができる。溶媒の分離方法としては、特に限定されず、例えば、水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水素添加共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法；反応液を攪拌下熱

湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法；直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等が挙げられる。本実施形態の水素添加ブロック共重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

[0042] 本実施形態における水素添加前のブロック共重合体における 1, 2-, 1, 3-, 3, 4-結合量及びスチレン含有量の測定は、赤外分光光度計（日本分光社製、FT/IR-230）を用いて行い、ブロック共重合体のビニル結合量はハンプトン法により算出する。

[0043] 本実施形態における数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、クロマトグラムのピークの分子量を、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めることができる。

[0044] （B）成分は、官能基を有することが好ましい。具体的には、官能基含有化合物と反応させることによって官能基化することができる。官能基を導入する部位や、官能基の個数等については、特に限定されないが、架橋発泡体の物性等の観点から、ポリマー鎖末端を変性させることが好ましい。官能基としては、例えば、水酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボキシ基、チオカルボキシ基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシシラン基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等が挙げられる。これらの中でも、架橋発泡体の物性バランスの観点から、水酸基、カルボニル基、酸無水物基、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基及びシラノール基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上であることが好ましい。

[0045] 官能化ブロック共重合体の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、未官能基化ブロック共重合体を加熱溶融し（ $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ）、官能基含有化合物と反応させる方法や、有機溶媒を用いて溶液重合する方法、スラリー状態の未官能基化ブロック共重合体を $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で、官能基含有化合物と反応させる方法等が挙げられる。

[0046] エポキシ化の方法としては、特に限定されず、例えば、特開平 6-220124 号公報等に記載された方法が挙げられ、ブロック共重合体を過酸類、ヒドロペルオキシド類等のエポキシ化剤と反応させてエポキシ化させることができる。

過酸類としては、特に限定されず、例えば、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸等が挙げられる。これらの中でも、過酢酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、安定度も高いため、好ましい。

ヒドロペルオキシド類としては、特に限定されず、例えば、過酸化水素、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンペルオキシド等が挙げられる。

[0047] エポキシ化反応を行う際は、必要に応じて触媒を用いることができる。例えば、過酸類を用いる場合、炭酸ソーダ等のアルカリや硫酸等の酸を触媒として用いることができる。ヒドロペルオキシド類を用いる場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルを *tert*-ブチルヒドロペルオキシドと、併用して触媒効果を得ることができる。

[0048] エポキシ化反応は、使用する反応装置や原料の物性等に応じて、溶媒使用の有無や反応温度等の反応条件を調節して行うことができる。例えば、用いるエポキシ化剤の反応性に応じて、反応温度を選択することができる。好ましいエポキシ化剤である過酢酸を用いる場合、反応温度は $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。上記反応温度とすることで、過酢酸の分解反応を抑制しつつ速い反応速度とすることができる。

[0049] 酸無水物基化の方法としては、特に限定されず、例えば、特開昭 62-7

9 2 1 1 号公報等に記載された方法が挙げられ、ブロック共重合体を、 α 、 β －不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えばその無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物等でグラフト変性することができる。 α 、 β －不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、例えば、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンドーシスービスシクロ〔2. 2. 1〕－5－ヘプテン－2，3－ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。 α 、 β －不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、特に限定されないが、水素添加重合体 100 質量部当たり、通常 0. 01～20 質量部であり、好ましくは 0. 1～10 質量部である。グラフト変性させる場合の反応温度は、特に限定されないが、好ましくは 100～300℃であり、より好ましくは 120～280℃である。

[0050] 本実施形態における（A）成分と（B）成分の質量比（A／B）は、97／3～50／50であればよく、好ましくは96／4～60／40、より好ましくは95／5～70／30である。（A）成分及び（B）成分をかかるとの割合で用いることにより、硬度、架橋反応性、発泡安定性、軽量性、反発弾性、圧縮永久歪み、及び引裂強度の物性バランスに優れた架橋発泡体が得られる。

[0051] （B）成分の動的粘弾性測定（測定周波数：1 Hz）により得られる $\tan \delta$ ピーク温度は低温領域とすることが好ましく、－80℃以上－30℃以下の範囲であることがより好ましい。これにより、架橋発泡体とした際の反発弾性をさらに優れたものにできる。動的粘弾性を低温領域にする方法としては、例えば、芳香族単量体単位（I）のブロック部と、共役ジエン単量体単位（II）のブロック部と、から構成するポリマー構造とすることが挙げられる。例えば、（B）成分中にスチレンとブタジエンから成るランダム共重合ブロックを構成せず、90%以上がスチレンとブタジエンのブロック部から構成されることにより、 $\tan \delta$ ピーク温度（測定周波数：1 Hz）を－70℃以上－40℃以下の低温領域に設計することで、架橋発泡体の反発

弾性をより優れたものにできる。

[0052] < (C) 有機過酸化物 >

本実施形態において、(C) 成分は架橋剤として用いられる。(C) 有機過酸化物は、特に限定されず、公知のものを用いることができる。具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、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-*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシノー3、1, 3-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチルー4, 4-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。これらは1種単独、又は2種類以上を混合して用いてもよい。それらの中でも、反応性の観点から、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチルー2, 5-ジ-*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサンが好ましい。

[0053] (C) 成分の含有量は、特に限定されないが、(A) 成分と(B) 成分の合計100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、0.05~7質量部がより好ましく、1.0~5質量部がさらに好ましい。かかる含有量とすることで、比重、機械強度、引裂強度を始めとした各種物性バランスが一層優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0054] < (D) 発泡剤 >

(D) 成分としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。具体的には、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、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホノー3, 3'-ジスルホニルヒドラジド、*p*

ートルエンスルホニルセミカルバジド、トリヒドラジノトリアジン等の有機系熱分解型発泡剤；炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム等の無機系熱分解型発泡剤等が挙げられる。それらの中でも、コストや反応性の観点から、アゾジカルボンアミド（ADCA）、炭酸水素ナトリウムが好ましい。

[0055] （D）成分の含有量は特に限定されず、好ましくは（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して、1～30質量部が好ましい。3～20質量部がより好ましく、5～15質量部がさらに好ましい。上記割合とすることにより、発泡倍率及び独立気泡度の高い架橋発泡体を得ることができる。

[0056] 本実施形態の架橋発泡用組成物には、必要に応じて周期律表2～12族から選ばれる金属を含む有機金属化合物を添加してもよい。具体的には、ジアクリル酸亜鉛（ZDA）やジメタクリル酸亜鉛（ZDMA）が好ましい。これらの有機金属化合物を添加することで、得られる架橋発泡体のゲル分率が上昇し、発泡セルをさらに微細かつ均一にすることができる。

[0057] <（E）架橋助剤>

本実施形態の架橋発泡用組成物には、必要に応じて（E）成分を添加することが好ましい。（E）成分を用いることで、架橋反応速度をより促進させることができるため、生産性の観点から好ましい。（E）成分は、特に限定されず、公知のものを用いることができる。例えば、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤；ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート（TAC）、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）；エチレングリコールジメタクリレート、ジ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、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー；ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマー等が挙げられる。それらの

中でも、添加効率やコストの観点から、トリアリルシアヌレート（T A C）、トリアリルイソシアヌレート（T A I C）が好ましい。

[0058] 本実施形態では、（E）成分の添加量は、特に限定されないが、（C）成分の添加量に対する質量比（E／C）で1／30～5／1が好ましく、1／20～3／1がより好ましく、1／15～2／1がさらに好ましい。（C）成分と（E）成分を上記割合で用いることにより、架橋と発泡のバランスを適度に制御することが可能となり、軽量性、機械強度、反発弾性、圧縮永久歪みの物性バランスがさらに優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0059] 本実施形態の架橋発泡用組成物には、必要に応じて、フィラー、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、塩酸吸収剤、顔料等の各種添加剤を、本実施形態の目的を損なわない範囲で配合できる。

[0060] 添加剤の種類は、特に限定されず、公知のものを用いることができる。

フィラーとしては、例えば、クレイ、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム等が挙げられる。

耐熱安定剤としては、例えば、イルガフォス168等に代表されるリン系耐熱安定剤、HP-136に代表されるラクトン系耐熱安定剤、イオウ系耐熱安定剤等が挙げられる。

耐候安定剤としては、ヒンダードフェノール系耐候安定剤、ホスファイト系耐候安定剤、チオエーテル系耐候安定剤等が挙げられる。

難燃剤としては、例えば、赤リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、有機リン酸エステル系、無機系難燃剤等が挙げられる。

塩酸吸収剤としては、例えば、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。

顔料としては、例えば、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、酸化チタン等の酸化物系顔料、クロモ酸モリブデン酸系顔料、硫化セレン化合物、フェロシアン化合物、カーボンブラック等の無機顔料等が挙げられる。

[0061] （架橋発泡用組成物の調製）

本実施形態に係る架橋発泡用組成物は、（A）エチレン系共重合体、（B）ビニル芳香族系共重合体、（C）有機過酸化物及び（D）発泡剤を、特定

の割合で、混練機によって、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分が分解しない温度で溶融混合することで、調製することができる。

[0062] 溶融混合する方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、単軸スクリー押出機、２軸スクリー押出機、多軸スクリー押出機等の押出機、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ロール、ニーダ等を用いることができる。あるいは、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を除去する方法等を用いることができる。本実施形態では、生産性と混練性の観点から、押出機による溶融混合が好ましい。混合方法は特に限定されず、例えば、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分以外の成分をあらかじめ混合した後に、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分を添加し混合してもよい。

[0063] 本実施形態に係る架橋発泡用組成物の形状は、特に限定されず、適宜に所望の形状に成形することができる。例えば、ペレット状、シート状（フィルム状と呼ばれるときもある。）、ストランド状、チップ状等とすることができる。例えば、必要に応じて、各成分を造粒機等によって混合してペレット状とすることができる。

[0064] 本実施形態に係る架橋発泡用組成物をシート状に成形する場合、その方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、本実施形態の架橋発泡用組成物のペレットを、押出機又はカレンダー成形機を用いて調製する方法；本実施形態の架橋発泡用組成物の各成分をブラベンダー等によって混練した後、カレンダーロールでシート状に成形する方法；プレス成形機でシート化する方法；押出機を用いて混練した後Ｔダイ又は環状ダイを通してシート化する方法等が挙げられる。これにより、未架橋かつ未発泡状態の発泡性シートを調製できる。

[0065] （架橋発泡体の調製）

本実施形態の架橋発泡用組成物を架橋発泡させることで、架橋発泡体とすることができる。本実施形態の架橋発泡体は、架橋反応時の脱泡や架橋ムラを効果的に抑制できる。更には、従来では困難であった高い発泡倍率での発泡も可能である。その結果、少なくとも、軽量性、柔軟性、圧縮永久歪み、

引裂強度、反発弾性及び成形安定性の各種物性バランスに優れた架橋発泡体
が得られる。

[0066] さらに、本実施形態では、(B)成分におけるビニル芳香族単量体単位 (I) の含有量等を制御することで、上記した各種物性バランスを維持しつつ、比重、硬度、反発弾性等といった特定の物性を一層優れたものにすることもできる。

[0067] 例えば、上記した架橋発泡用組成物において、(B)成分においてビニル芳香族単量体単位 (I) を5質量%以上45質量%未満含み、かつ、共役ジエン単量体単位を(B)成分中に5～50質量%含む場合、かかる架橋発泡用組成物から得られる架橋発泡体において、好ましい比重として0.1以上0.50以下の範囲とすることができる。そして、好ましい硬度(ショアーC)としては30以上70以下の範囲とすることができる。さらに、好ましい反発弾性としては30%以上80%以下の範囲とすることができる。

[0068] 例えば、上記した架橋発泡用組成物において、(B)成分においてビニル芳香族単量体単位 (I) を45質量%以上80質量%以下含み、かつ(B)成分の45質量%以上がビニル芳香族単量体単位 (I) を主体とする重合体ブロックである場合、かかる架橋発泡用組成物から得られる架橋発泡体において、好ましい比重として0.05以上0.15以下の範囲とすることができる。そして、好ましい硬度(ショアーC)としては30以上70以下の範囲とすることができる。さらに、好ましい反発弾性としては30%以上80%以下の範囲とすることができる。

[0069] 一般的に、発泡倍率を上げる(比重を下げる)と機械物性等は低下してしまう傾向があるが、本実施形態で得られる架橋発泡体においては上記のように一段と低比重の発泡体とした場合であっても、良好な機械物性を維持できる。

[0070] 架橋の方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、有機過酸化物による化学的方法のほかに、電子線や放射線等のエネルギー線照射による方法を併用してもよいが、利便性及び生産性の観点から、有

機過酸化物による化学的架橋が好ましい。

- [0071] 本実施形態の架橋発泡用組成物をプレス成形又は射出成形することによって、架橋発泡させることができる。例えば、本実施形態の架橋発泡体は、ペレット状にした架橋発泡用組成物を用いて、所定の型にインジェクション架橋発泡成形してもよい。
- [0072] ここで、本実施形態の架橋発泡用組成物をシート化した発泡性シートを発泡させる場合の一例について述べる。発泡性シートを、金型の容積に対して 1.0～1.2 倍の範囲の大きさに裁断して、120～200℃に保持された金型内に挿入する。金型の型締め圧力は 30～300 kgf/cm²、保持時間 10～90 分の条件下で発泡性シートを加圧溶融して、架橋反応と発泡剤の分解を行った後、金型を開放して組成物を発泡させることによって、1 次架橋発泡体を作製できる。
- [0073] 1 次架橋発泡体を作製する際の架橋発泡用金型の形状は、特に限定されないが、シートが得られるような形状の金型を用いることができる。この架橋発泡用金型は、樹脂の溶融時や発泡剤の分解時等に発生するガスが外部へ抜けないように、完全密閉された構造であることが好ましい。型枠としては、樹脂の離型性の観点から、内面にテーパーが付いている型枠が好ましい。
- [0074] 本実施形態では、必要に応じて、1 次架橋発泡体を、圧縮成形することによって、所定の形状を付与してもよい。圧縮成形条件は、特に限定されないが、架橋剤及び発泡剤の反応速度の観点から、金型温度が 120～200℃、型締め圧力が 30～300 kgf/cm²、圧縮時間が 5～60 分、圧縮比が 1.1～3.0 の範囲であることが好ましい。
- [0075] 本実施形態では、シート状以外にも各種形状や大きさに架橋発泡性樹脂組成物を成形して、発泡性材料とすることができる。本実施形態では、得られる発泡体や発泡体を構成する架橋発泡用樹脂組成物の形状や大きさに特に制限はなく、シート状以外にも種々の形状に成形できる。
- [0076] 本実施形態の架橋発泡体は、シート（フィルムと呼ばれることもある。）
- 、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品、押出成形

品等として活用できる。特に、本実施形態の架橋発泡体は、軽量かつ柔軟であり、かつ圧縮永久歪み、引裂強度、反発弾性に優れており、更には成形安定性、加工性にも優れる材料として、自動車関係、建築関係、各種包装材料、日用品等に広く用いることができる。中でも、靴に様々な機能を付与する目的で、鞋底とインソールの間に導入されるミッドソールとして好適に使用することができる。

実施例

[0077] 以下、実施例によって本実施形態を具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例においては、以下に説明する方法によって架橋発泡体を作製し、物性の比較を行った。その際、架橋発泡体の物性は次のように測定した。

[0078] (1) 発泡体安定性

1次架橋発泡体の作製直後と10分後の形状変化を目視により評価した。

発泡体の形状に変化がなかったものを「○」とした。

発泡体の形状に僅かな収縮や膨張が見られたものを「△」とした。

発泡体の形状に大きな型崩れが見られたものを「×」とした。

[0079] (2) 比重

2次架橋発泡体を直径1.4cm、厚み1cmの円に打ち抜いて試験片とし、電子比重計(MD-200S アルミファーマラージュ社製)を用いて測定した。

[0080] (3) 硬度

2次架橋発泡体の硬度(ショアーC)は、ASKER硬度計 C硬度計(CL-150 ショアーC 高分子計器社製)を用いて測定し、3秒値を読み取った。そして、5点の平均値(算術平均)を取って硬度とした。

[0081] (4) 圧縮永久歪み

2次架橋発泡体を直径2.6cmの円に打ち抜いて試験片とし、50%の厚みまで圧縮し、50℃で6時間保持した後に圧力を開放し、1時間後の厚みを測定し、残留歪みの大きさを評価した。

[0082] (5) 引裂強度

2次架橋発泡体を2 cm×10 cm×厚み1 cmの試験片とし、その試験片の真中に2 cm分切れ目を入れて、チャック間約4 cmで挟み、100 mm/分で、万能引張圧縮試験機（TG-5 kN NMBミネベア社製）を用いて測定を行った。

[0083] (6) 反発弾性

2次架橋発泡体の反発弾性は、JIS K6255に準拠し、40 cm（=L0）の高さから15 gの鉄球を落下させた時の、鉄球の跳ね上がり高さ（=L）を23℃にて測定し、以下の式を用いて求めた。

$$\text{反発弾性 (\%)} = L / L0 \times 100$$

[0084] 実施例及び比較例で用いた（A）エチレン系共重合体、（B）ビニル芳香族系共重合体、（C）有機過酸化物、（D）発泡剤、（E）架橋助剤は以下のとおりであった。

<（A）エチレン系共重合体>

エチレン・1-ブテン共重合体（三井化学社製、商品名「タフマーDF910」）

[0085] <（B）ビニル芳香族系共重合体>

（B1）スチレン-ブタジエンスチレン トリブロック共重合体の部分水素添加物

スチレン含有量 20質量%、ポリスチレンブロック含有量 20質量%、非水素添加1,3-ブタジエン残存量 20質量%、水素添加前SBSにおける共役ジエン単量体単位の1,2-ビニル結合量 20% 重量平均分子量 $M_w = 60000$ 、分子量分布 $M_w / M_n = 1.05$

[0086] （B2）スチレン-ブタジエンスチレン トリブロック共重合体の部分水素添加物

スチレン含有量 20質量%、ポリスチレンブロック含有量 20質量%、

非水素添加 1, 3-ブタジエン残存量 20質量%、水素添加前SBSにおける共役ジエン単量体単位の 1, 2-ビニル結合量 40% 重量平均分子量 $M_w=60000$ 、分子量分布 $M_w/M_n=1.05$

[0087] (B3) スチレン-ブタジエン-スチレン トリブロック共重合体

スチレン含有量 20質量%、ポリスチレンブロック含有量 20質量%、非水素添加 1, 3-ブタジエン残存量 80質量%、共役ジエン単量体単位の 1, 2-ビニル結合量 20% 重量平均分子量 $M_w=60000$ 、分子量分布 $M_w/M_n=1.05$

[0088] (B4) スチレン-ブタジエン-スチレン トリブロック共重合体の完全水素添加物

スチレン含有量 20質量%、ポリスチレンブロック含有量 20質量%、非水素添加 1, 3-ブタジエン残存量 0質量%、水素添加前SBSにおける共役ジエン単量体単位の 1, 2-ビニル結合量 20% 重量平均分子量 $M_w=60000$ 、分子量分布 $M_w/M_n=1.05$

[0089] (B5) DMI (1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン) 変性スチレン-ブタジエン-スチレン トリブロック共重合体の部分水素添加物

スチレン含有量 20質量%、ポリスチレンブロック含有量 20質量%、非水素添加 1, 3-ブタジエン残存量 20質量%、水素添加前SBSにおける共役ジエン単量体単位の 1, 2-ビニル結合量 20% 重量平均分子量 $M_w=60000$ 、分子量分布 $M_w/M_n=1.05$ 、変性率 85%

[0090] (B6) スチレン-ブタジエン-スチレン トリブロック共重合体の部分水素添加物

スチレン含有量 65質量%、ポリスチレンブロック含有量 65質量%、非水素添加 1, 3-ブタジエン残存量 10質量%、水素添加前SBSにおける共役ジエン単量体単位の 1, 2-ビニル結合量 35%、重量平均分子量 $M_w=50000$ 、分子量分布 $M_w/M_n=1.05$

[0091] (B7) スチレン-ブタジエン-スチレン トリブロック共重合体の部分水

素添加物

スチレン含有量 65質量%、ポリスチレンブロック含有量 65質量%、
非水添1,3-ブタジエン残存量 20質量%、水素添加前SBSにおける
共役ジエン単量体単位の1,2-ビニル結合量 35%、重量平均分子量
 $M_w = 50000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 1.05$

[0092] (B8) スチレン-ブタジエン-スチレン トリブロック共重合体の完全水
素添加物

スチレン含有量 65質量%、ポリスチレンブロック含有量 65質量%、
非水添1,3-ブタジエン残存量 0質量%、水素添加前SBSにおける共
役ジエン単量体単位の1,2-ビニル結合量 35%、重量平均分子量 $M_w = 50000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 1.05$

[0093] (B9) DMI変性スチレン-ブタジエン-スチレン トリブロック共重合
体の部分水素添加物

スチレン含有量 65質量%、ポリスチレンブロック含有量 65質量%、
非水添1,3-ブタジエン残存量 20質量%、水素添加前SBSにおける
共役ジエン単量体単位の1,2-ビニル結合量 35%、重量平均分子量
 $M_w = 50000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 1.05$ 、変性率 85%

[0094] 上記、水添ブロック共重合体のポリスチレンブロック含有量は、非水添の
ブロック共重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J.
Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の四酸化オスミウム酸
分解法で測定した。共重合体の分解にはオスミウム酸0.1g/125mL
第3級ブタノール溶液を用いた。

[0095] 1,2-ビニル結合量の測定は、非水素添加のブロック共重合体を用い、
赤外分光光度計（日本分光社製、FT/IR-230）を用いて行った。ブ
ロック共重合体のビニル結合量はハンプトン法により算出した。

[0096] 重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミュエー
ションクロマトグラフィー (GPC) による測定を行い、クロマトグラムの
ピークの分子量を、溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、市販の標準ポ

リスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた。分子量分布（ M_w/M_n ）は、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）に基づいて算出した。本実施形態における水素添加前のブロック共重合体における 1, 2-, 1, 3-, 3, 4-結合量及びスチレン含有量の測定は、赤外分光光度計（日本分光社製、FT/IR-230）を用いて行い、ブロック共重合体のビニル結合量はハンプトン法により算出した。非水素添加 1, 3-ブタジエン残存量は、水添前後の試料の 1, 3-ブタジエン含有量を、赤外分光光度計を用いて測定することにより算出した。

[0097] (C) 有機過酸化物

ジクミルペルオキシド（日本油脂社製）を用いた。

(D) 発泡剤

アゾジカルボンアミド（永和化成工業社製）を用いた。

(E) 架橋助剤

トリアリルシアヌレート（Akzo Nobel 社製）を用いた。

[0098] [実施例 1]

エチレン系共重合体 (A) 80 質量部、ビニル芳香族系共重合体 (B 1) 20 質量部、有機化酸化物 (C) 0.8 質量部、発泡剤 (D) 13 質量部、架橋助剤 (E) 0.4 質量部を、120°C に設定したロールで熔融混練した後、プレス金型を用いて 160°C、100 kgf/cm² で架橋発泡を行い、1 次架橋発泡体を得た。

この 1 次架橋発泡体を比重 0.3 になるように圧縮成形することにより 2 次架橋発泡体を得た。続いて、この 2 次架橋発泡体の物性を上記方法によって測定した。

[0099] [実施例 2]

エチレン系共重合体 (A) 60 質量部、ビニル芳香族系共重合体 (B 1) 40 質量部、有機化酸化物 (C) 0.8 質量部、発泡剤 (D) 13 質量部、架橋助剤 (E) 0.4 質量部を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして 2 次

架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0100] 〔実施例 3〕

ビニル芳香族系共重合体 (B 1) をビニル芳香族系共重合体 (B 2) とした点以外は、実施例 1 と同様にして 2 次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0101] 〔実施例 4〕

ビニル芳香族系共重合体 (B 1) をビニル芳香族系共重合体 (B 5) とした点以外は、実施例 1 と同様にして 2 次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0102] 〔実施例 5〕

エチレン系共重合体 (A) 90 質量部、ビニル芳香族系共重合体 (B 6) 10 質量部、有機化酸化物 (C) 0.8 質量部、発泡剤 (D) 13 質量部、架橋助剤 (E) 0.4 質量部を、120℃に設定したロールで熔融混練した後、プレス金型を用いて 160℃、100 kgf/cm² で架橋発泡を行い、1 次架橋発泡体を得た。

この 1 次架橋発泡体を比重 0.1 になるように圧縮成形することにより 2 次架橋発泡体を得た。続いて、この 2 次架橋発泡体の物性を上記方法によって測定した。

[0103] 〔実施例 6〕

ビニル芳香族系共重合体 (B 6) をビニル芳香族系共重合体 (B 7) とした点以外は、実施例 5 と同様にして 2 次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0104] 〔実施例 7〕

ビニル芳香族系共重合体 (B 6) をビニル芳香族系共重合体 (B 9) とした点以外は、実施例 5 と同様にして 2 次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0105] 〔比較例 1〕

ビニル芳香族系共重合体を用いなかった点以外は、実施例 1 と同様にして

2次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0106] 〔比較例 2〕

ビニル芳香族系共重合体 (B 1) をビニル芳香族系共重合体 (B 3) とした点以外は、実施例 1 と同様にして 2 次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0107] 〔比較例 3〕

ビニル芳香族系共重合体 (B 1) をビニル芳香族系共重合体 (B 4) とした点以外は、実施例 1 と同様にして 2 次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0108] 〔比較例 4〕

エチレン系共重合体 (A) 40 質量部、ビニル芳香族系共重合体 (B 1) 60 質量部、有機化酸化物 (C) 0.8 質量部、発泡剤 (D) 13 質量部、架橋助剤 (E) 0.4 質量部を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして 2 次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0109] 〔比較例 5〕

ビニル芳香族系共重合体 (B 6) を用いなかった点以外は、実施例 5 と同様にして 2 次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0110] 〔比較例 6〕

ビニル芳香族系共重合体 (B 6) をビニル芳香族系共重合体 (B 8) とした点以外は、実施例 5 と同様にして 2 次架橋発泡体を作製し、物性を測定した。

[0111] 実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 4 の結果を表 1 に、実施例 5 ～ 7 及び比較例 5, 6 の結果を表 2 に示す。

[0112]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
エチレン系共重合体(A)	80	60	80	80	80	80	80	40
ビニル芳香族系共重合体(B1)	20	40						60
ビニル芳香族系共重合体(B2)			20					
ビニル芳香族系共重合体(B3)						20		
ビニル芳香族系共重合体(B4)							20	
ビニル芳香族系共重合体(B5)				20				
有機過酸化物(C)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
発泡剤(D)	13	13	13	13	13	13	13	13
架橋助剤(E)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
発泡体安定性	○	○	○	○	△	×	×	×
比重	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硬度(ショア-C)	46	44	46	45	50	46	46	43
圧縮永久歪み(%)	25	25	26	25	30	27	28	26
引裂強度(kgf/cm ²)	3.3	3.2	3.2	3.5	2.7	2.8	2.8	2.8
反発弾性(%)	66	68	64	67	60	63	62	63
B1	SBS(10質量%-80質量%-10質量%)タイプ 残存Bd20質量%、1,2-vin 20%							
B2	SBS(10質量%-80質量%-10質量%)タイプ 残存Bd20質量%、1,2-vin 40%							
B3	SBS(10質量%-80質量%-10質量%)タイプ 残存Bd80質量%、1,2-vin 20%							
B4	SBS(10質量%-80質量%-10質量%)タイプ 残存Bd 0質量%、1,2-vin 20%							
B5	DMI変性SBS(10質量%-80質量%-10質量%)タイプ 残存Bd20質量%、1,2-vin 20%							

[0113]

[表2]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 5	比較例 6
エチレン系共重合体(A)	90	90	90	90	90
ビニル芳香族系共重合体(B6)	10				
ビニル芳香族系共重合体(B7)		10			
ビニル芳香族系共重合体(B8)					10
ビニル芳香族系共重合体(B9)			10		
有機過酸化物(C)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
発泡剤(D)	13	13	13	13	13
架橋助剤(E)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
発泡体安定性	○	○	○	×	△
比重	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬度(ショア-C)	55	54	55	49	53
圧縮永久歪み(%)	25	26	25	34	32
引裂強度(kgf/cm ²)	1.5	1.4	1.8	1.2	1.4
反発弾性	66	65	65	53	56
B6 SBS(32.5質量%-35質量%-32.5質量%)タイプ 残存Bd 10質量%、1,2-vin 35%					
B7 SBS(32.5質量%-35質量%-32.5質量%)タイプ 残存Bd 20質量%、1,2-vin 35%					
B8 SBS(32.5質量%-35質量%-32.5質量%)タイプ 残存Bd 0質量%、1,2-vin 35%					
B9 DMI変性SBS(32.5質量%-35質量%-32.5質量%)タイプ 残存Bd 20質量%、1,2-vin 35%、変性率 85%					

[0114] 実施例 1～4 及び比較例 1～4 は、いずれも比重 0.3 の架橋発泡体である。実施例 1～4 は、発泡体安定性が「○」、圧縮永久歪みが 25～26%、引裂強度が 3.2～3.5 kgf/cm²、反発弾性が 64～68% であった。一方、比較例 1～4 はいずれも、発泡体安定性が「△」もしくは「×」であり、圧縮永久歪みが 26～30%、引裂強度が 2.7～2.8 kgf/cm²、反発弾性が 60～63% であり、実施例に劣る結果であった。

[0115] 実施例 5～7 及び比較例 5, 6 は、いずれも比重 0.1 の架橋発泡体である。実施例 5～7 は、発泡体安定性が「○」、圧縮永久歪みが 25～26%、引裂強度が 1.4～1.8 kgf/cm²、反発弾性が 65～66%であった。一方、比較例 5, 6 は、発泡体安定性が「△」もしくは「×」であり、圧縮永久歪みが 32～34%、引裂強度が 1.2～1.4 kgf/cm²、反発弾性が 53～56%であり、実施例に劣る結果であった。

[0116] 以上より、各実施例の架橋発泡体用組成物は、少なくとも成形安定性、軽量性、柔軟性、圧縮永久歪み、引裂強度及び反発弾性に優れたバランスの良い架橋発泡体とできることが確認された。

[0117] 本出願は、2008 年 12 月 22 日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願 2008-325652 号及び特願 2008-325655 号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0118] 本発明に係る架橋発泡用組成物及びそれから得られる架橋発泡体は、自動車部品、土木・建築用途、家電部品、靴用ミッドソール、スポーツ用品、雑貨品、文房具をはじめとする種々の成形品やその他の広範な分野において好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1]

- (A) エチレン系共重合体と、
- (B) ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体単位と、を含むビニル芳香族系共重合体と、
- (C) 有機過酸化物と、
- (D) 発泡剤と、

を含み、

前記 (B) 成分に対する前記 (A) 成分の質量比 (A/B) が、 $97/3 \sim 50/50$ であり、

前記 (B) 成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を (B) 成分中に 5 質量%以上 80 質量%以下含み、かつ、前記共役ジエン単量体単位を (B) 成分中に 5 ~ 55 質量%含む、架橋発泡用組成物。

[請求項2]

- (A) エチレン系共重合体と、
- (B) ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体単位と、を含むビニル芳香族系共重合体と、
- (C) 有機過酸化物と、
- (D) 発泡剤と、

を含み、

前記 (B) 成分に対する前記 (A) 成分の質量比 (A/B) が、 $97/3 \sim 50/50$ であり、

前記 (B) 成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を (B) 成分中に 5 質量%以上 45 質量%未満含み、かつ、前記共役ジエン単量体単位を (B) 成分中に 5 ~ 50 質量%含む、架橋発泡用組成物。

[請求項3]

- (A) エチレン系共重合体と、
- (B) ビニル芳香族単量体単位と、不飽和結合を有する共役ジエン単量体単位と、を含み、かつ、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも有する、ビニル芳香族系共重合体と、
- (C) 有機過酸化物と、

(D) 発泡剤と、
を含み、

前記 (B) 成分に対する前記 (A) 成分の質量比 (A/B) が、 $97/3 \sim 50/50$ であり、

前記 (B) 成分は、前記ビニル芳香族単量体単位を (B) 成分中に 45 質量%以上 80 質量%以下含み、前記 (B) 成分の 45 質量%以上が前記ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックに含まれ、かつ、前記共役ジエン単量体単位を (B) 成分中に 5 ~ 55 質量%含む、架橋発泡用組成物。

[請求項4] 前記 (A) 成分が、エチレン・ α -オレフィン系共重合体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項5] 前記 (B) 成分が、スチレン系ブロック共重合体である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項6] 前記 (B) 成分に対する前記 (A) 成分の質量比 (A/B) が、 $95/5 \sim 70/30$ である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項7] 前記 (B) 成分が、前記共役ジエン単量体単位を (B) 成分中に 10 ~ 30 質量%含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項8] (E) 架橋助剤を更に含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項9] 前記 (B) 成分が、前記 (B) 成分中の二重結合の少なくとも一部が水素添加されている水素添加ビニル芳香族系ブロック共重合体である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項10] 前記 (B) 成分が、水素添加スチレン系ブロック共重合体である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項11] 前記 (B) 成分が、スチレンを主体とする重合体ブロックと、1、3-ブタジエンを主体とする重合体ブロックと、からなるブロック共

重合体を水素添加したものである、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項12] 水素添加前の 1, 3-ブタジエンを主体とする重合体ブロックにおける、共役ジエン単量体単位の 1, 2-ビニル結合量が、5 ～ 50 % である、請求項 11 に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項13] 前記 (B) 成分の動的粘弾性測定 (1 Hz) により得られる $\tan \delta$ ピーク温度が -80°C 以上、 -30°C 以下の範囲にある、請求項 12 に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項14] 前記 (B) 成分が、官能基を有する、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物。

[請求項15] 請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物を、架橋発泡することによって得られる架橋発泡体。

[請求項16] 請求項 2, 4 ～ 15 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物を、架橋発泡することによって得られる、架橋発泡体であって、
比重が 0.1 以上 0.50 以下の範囲にあり、反発弾性が 30 % 以上 80 % 以下の範囲にあり、硬度 (ショアー C) が 30 以上 70 以下の範囲にある、架橋発泡体。

[請求項17] 請求項 3 ～ 15 のいずれか一項に記載の架橋発泡用組成物を、架橋発泡することによって得られる、架橋発泡体であって、
比重が 0.05 以上 0.15 以下の範囲にあり、硬度 (ショアー C) が 30 以上 70 以下の範囲にある、架橋発泡体。

[請求項18] 前記架橋発泡体の反発弾性が 30 % 以上 80 % 以下である、請求項 17 に記載の架橋発泡体。

[請求項19] 請求項 15 ～ 18 のいずれか一項に記載の架橋発泡体を含む靴用ミッドソール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/007069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/06(2006.01)i, A43B13/04(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L23/08
(2006.01)i, C08L53/00(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)

C08J9/06, A43B13/04, C08K5/00, C08L23/08, C08L53/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-344924 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 December 2000 (12.12.2000), claim 3; paragraphs [0001] to [0005], [0075], [0080] to [0108] & JP 2000-344925 A & JP 2008-24950 A & US 2003/0013778 A1 & US 2003/0207952 A1 & US 2003/0207953 A1 & EP 997493 A1 & EP 1388570 A2 & DE 69918638 D & DE 69918638 T & DE 69941343 D & ID 23703 A & HK 1025109 A & HK 1066821 A & TW 247777 B & KR 10-2000-0029393 A & KR 10-2006-0065604 A & CN 1253148 A & CN 1534061 A & TW 289578 B	1-19

☒ 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
07 January, 2010 (07.01.10)

Date of mailing of the international search report
02 February, 2010 (02.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/007069

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-345833 A (Kuraray Co., Ltd.), 27 December 1993 (27.12.1993), claim 1; paragraphs [0001] to [0012], [0020], [0031], [0038] to [0047] (Family: none)	1-19
A	JP 2002-302565 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 October 2002 (18.10.2002), claim 1; paragraphs [0001] to [0007], [0052] to [0071] & US 2002/0143077 A1 & EP 1229076 A1 & DE 60200956 D & DE 60200956 T & TW 574296 B & KR 10-2002-0064176 A & CN 1369520 A	1-19
A	JP 2004-107519 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), claim 1; paragraphs [0001] to [0005], [0047] to [0058] (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J9/06(2006.01)i, A43B13/04(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L53/00(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. C08J9/06, A43B13/04, C08K5/00, C08L23/08, C08L53/00

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-344924 A (三井化学株式会社) 2000. 12. 12, 【請求項 3】, 【0001】 - 【0005】, 【0075】, 【0080】 - 【0108】 & JP 2000-344925 A & JP 2008-24950 A & US 2003/0013778 A1 & US 2003/0207952 A1 & US 2003/0207953 A1 & EP 997493 A1 & EP 1388570 A2 & DE 69918638 D & DE 69918638 T & DE 69941343 D & ID 23703 A & HK 1025109 A & HK 1066821 A & TW 247777 B & KR 10-2000-0029393 A & KR 10-2006-0065604 A & CN 1253148 A & CN 1534061 A & TW 289578 B	1-19

☒ 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 7 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 2 . 2 0 1 0

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)

加 藤 幹

4 J

2 9 2 8

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
Y	JP 5-345833 A (株式会社クラレ) 1993. 12. 27, 【請求項 1】, 【0001】 - 【0012】, 【0020】, 【0031】, 【0038】 - 【0047】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2002-302565 A (三井化学株式会社) 2002. 10. 18, 【請求項 1】, 【0001】-【0007】, 【0052】-【0071】 & US 2002/0143077 A1 & EP 1229076 A1 & DE 60200956 D & DE 60200956 T & TW 574296 B & KR 10-2002-0064176 A & CN 1369520 A	1-19
A	JP 2004-107519 A (株式会社クラレ) 2004. 04. 08, 【請求項 1】, 【0001】 - 【0005】, 【0047】 - 【0058】 (ファミリーなし)	1-19