(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
2003 年12 月11 日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/102062 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08J 9/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06681

(22) 国際出願日: 2003 年5 月28 日 (28.05.2003)

(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2002-158404 2002 年5 月31 日 (31.05.2002) 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]; 〒100-6070 東京都 千代田区 霞が関三丁目２番５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): 本間 精 (HOMMA,Kiyoshi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸３ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 酒巻 昇 (SAKAMAKI,Noboru) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸３ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 平岡 邦英 (HIRAOKA,Kunihide) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸３ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 伊崎 健晴 (ISAKI,Takeharu) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦５８０−３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 塩出 浩久 (SHIODE,Hirohisa) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦５８０−３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 杉原 永一 (SUGIHARA,Eiichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦５８０−３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI,Shunichiro); 〒141-0031 東京都 品川区 西五反田七丁目１３番６号 五反田山崎ビル６階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

WO 03/102062 A1

(54) **Title:** OLEFIN-BASE THERMOPLASTIC ELASTOMER FOAM AND OLEFIN-BASE THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION FOR THE FORM

(54) 発明の名称: オレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体および該発泡体用のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物

(57) **Abstract:** The olefin-base thermoplastic elastomer foam of the invention has a density of less than 700 kg/m^3, a compression set of less than 60 %, and an effective network chain density of 3.0×10^{-5} to 2.0×10^{-4} (mol/cm^3). The olefin-base thermoplastic elastomer composition for the production of the foam has an equilibrium creep compliance of 1.0×10^{-6} to 5.0×10^{-4} (Pa^{-1}) and comprises a crosslinked olefin-base rubber and an olefin-base plastic at a specified ratio. The elastomer composition can be produced by kneading a specific crosslinked olefin-base thermoplastic elastomer and a specific olefin-base plastic together under melting and is expanded preferably with an organic or inorganic heat-decomposition type blowing agent and a specific blowing assistant. The foam is suitable for automobile weatherstrip sponge, heat-insulating sponge tube, and so on.

[続葉有]

(57) 要約:

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体は、密度が７００ｋｇ／ｍ^{3}未満、圧縮永久歪が６０％未満、有効網目鎖濃度が３．０×１０$^{-5}$（モル／ｃｍ^3）～２．０×１０$^{-4}$（モル／ｃｍ^3）である。この発泡体製造用のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、平衡クリープコンプライアンスが１．０×１０$^{-6}$（Ｐａ$^{-1}$）から５．０×１０$^{-4}$（Ｐａ$^{-1}$）の範囲にあり、架橋されたオレフィン系ゴムとオレフィン系プラスチックとを特定の割合で含有している。前記オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、特定の架橋オレフィン系熱可塑性エラストマーと特定のオレフィン系プラスチックとを溶融混練することにより製造しうるものであり、有機又は無機の熱分解型発泡剤、特定の発泡助剤を用いて発泡させるのが好ましい。

本発明の発泡体は、自動車用ウェザーストリップスポンジ、断熱スポンジチューブ等の用途に好適である。

明　細　書

オレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体および該発泡体用のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物

技術分野

本発明は、柔軟で圧縮永久歪の少ないオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体、および当該発泡体用のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に関する。

背景技術

従来、自動車用ウエザーストリップスポンジ、隙間埋め材用発泡シート、建築用サッシシールスポンジ、管継ぎ手用シールスポンジ、プロテクトスポンジ、断熱スポンジチューブ等のエラストマーの発泡体を製造する方法として、天然ゴムあるいは合成ゴムに、補強剤、充填剤と軟化剤等を密閉式混練機で混練温度１２０～１８０℃、混練時間３～１５分で混練後、この混練物を一旦室温付近まで冷却し、冷却した混練物に加硫剤、加硫促進剤と発泡剤を、練りロール機や密閉式混練機を使用し、早期加硫を起こさないように４０～１００℃で混練し、発泡性混練物を得た後、所定の形状に成型して加熱することにより、加硫と発泡を同時に行ない発泡体を得るという方法が知られている。

しかしながら、上記のような方法では、発泡性混練物を得るのに手間が掛かること、加硫と発泡を行うのに、１５０～３００℃で、５～３０分の時間が必要になり、多量のエネルギーを必要とすること、加硫中にＳＯｘなどの有害なガスが発生すること等、工業的生産上不利であるばかりでなく、出来あがった

製品は加硫ゴムであるため容易にリサイクルが出来ず、環境面でも多くの問題を有している。

このような問題を解決する方法として、軟質オレフィン系プラスチック、たとえばエチレン・酢酸ビニル共重合体、低密度ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いる方法が既に知られている。このような軟質オレフィン系プラスチックを用いる方法によれば、上述の混練工程や加硫工程を省略できる場合がある。しかしながら、軟質オレフィン系プラスチックは、基本的に、ゴムに比べて柔軟性と耐圧縮永久歪性に劣り、得られる発泡体の用途が大きく制限され、加硫ゴムの代替は出来ないという問題がある。

一方、軟質オレフィン系プラスチックと加硫ゴムの中間の性能を示す材料として、オレフィン系共重合体ゴムとオレフィン系プラスチックとからなる部分架橋された組成物が、熱可塑性エラストマーとして使用できることは、たとえば特開昭４８－２６８３８号公報、特開昭５４－１１２９６７号公報により公知である。

しかしながら、これらの熱可塑性エラストマーにおいては、オレフィン系プラスチック成分は、有機ペルオキシドの存在下で動的に熱処理した時に分解し、溶融時の張力が劣るため、脱泡しやすく、発泡体が得られてもせいぜい１．５倍程度の発泡倍率で、しかも脱泡による肌荒れが顕著であるという問題がある。

また、特開平６－７３２２２号公報によれば、結晶性ポリオレフィンプラスチックとゴムの混合物からなる熱可塑性エラストマー組成物を、水を使用して発泡さす方法が開示されている。

しかしながら、この方法では、特殊な発泡専用押出機を使用し、極狭い温度範囲内でのみ発泡が可能なこと、完全フェノール架橋された熱可塑性エラストマー組成物を使用した場合は、押出外観が極めて悪いこと、部分架橋または非

架橋の熱可塑性エラストマー組成物を使用した場合は、圧縮永久歪が大きく、加硫ゴムを代替できるほどの汎用性はないという問題がある.

一般に、熱可塑性樹脂発泡体の形成機構は成形加工　第１２巻　第１１号２０００年　７０６ページに説明されているように、以下の４つの過程に大別できる。(1)気泡の生成、(2)気泡の成長、(3)気泡の維持と固化、(4)発泡体の安定化の４過程である。高倍率発泡体を得るためには、次のような技術課題の克服が必要である。

第１に気泡の成長過程で気泡膜(気泡壁)をいかに薄くするかという「気泡膜の薄膜化」、第２に流動可能な状態にある薄膜の気泡を固化に至るまでいかに維持するかという「気泡の維持と固化」、第３に気泡へのガスの出入りに起因する発泡体の形状(寸法)変化をいかに安定させるかという「発泡体の形状安定化」の課題である。

これら３つの課題において、「気泡の薄膜化」は、特に伸長粘度が関与する過程であると考えられている。

このような状況下、たとえば特許２５２１３８８号公報では、特定の分子量M_z、分子量分布M_z/M_w、平衡クリープコンプライアンスJ_e^0、及び回復可能なせん断ひずみで規定したポリプロピレンのシート状発泡体が開示されている。

しかしながら前記においては、均一な気泡構造と表面の平坦性を得るため、平衡クリープコンプライアンスJ_e^0は$1.2\times10^{-3}Pa^{-1}$より上の値が必要としている。

特開平１０－１９５２１９号公報では伸長粘度、平衡クリープコンプライアンス、発泡体の密度、独立気泡率で規定したポリプロピレン系樹脂押出発泡体が開示されている。

伸長粘度がひずみ量の増加に伴って急激に上昇する樹脂で、かつ平衡クリープコンプライアンスが１．２×１０$^{-3}$Ｐａ$^{-1}$未満のものが、良好な発泡性を示し、厚肉であっても密度が低く均一かつ微細なポリプロピレン系樹脂押出発泡体が得られるとしている。しかしながら、伸長粘度がひずみ量の増加に伴って急激に上昇しない樹脂は、平衡クリープコンプライアンスが１．２×１０$^{-3}$Ｐａ$^{-1}$未満のものでも発泡性が悪いと比較例に記載されている。

このようにポリプロピレン系樹脂の発泡体では、平衡クリープコンプライアンスが１．２×１０$^{-3}$Ｐａ$^{-1}$以上でも、未満でも、良好な発泡成形品を得ることができる。実質上、ポリプロピレン系樹脂の発泡体では平衡クリープコンプライアンスは発泡性とは無関係であると考えられる。

オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、上記のポリプロピレン系樹脂組成物の発泡体と異なり、オレフィン系プラスチックの中に、架橋されたオレフィン系共重合体ゴムは分散粒子の形態で分散している構造をもつ。このような分散粒子の分散した構造を持つ物は、発泡成形の際にセル膜が破れやすく、低い密度の発泡体を得るのは容易でない。また、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の特徴として、一度は大きく膨らんだセルが、樹脂組成物のゴム弾性的性質により収縮してしまい、低い密度の良好な発泡体を得ることは容易でない。このように、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物においては、低い密度の発泡体が得られていないのが実情である。

したがって、汎用性の高い成形機で成形可能で、発泡体の外観が良好で、低密度で、圧縮永久歪が少ない、オレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体を提供可能な発泡用組成物、およびこの組成物を成形して成る発泡体の出現が強く望まれている。

また、最近は上記の性質に加えて、折れ皺の防止の観点から、より微細な気

泡構造を有する発泡体が望まれる場合もある。

また、特開平０９－１４３２９７号公報によれば、オレフィン系熱可塑性エラストマーに有機あるいは無機系の熱分解型発泡剤を混合し、発泡体を得る方法が開示されているが、微細な気泡が得られず折れ皺が発生するという問題がある。

発明の目的

本発明の第１の課題は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、肌荒れがなく、発泡体の密度が低く、圧縮永久歪が少ない、加硫ゴム代替が可能な、優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体、および該発泡体を製造することができる組成物を提供することにある。

また、本発明の第２の課題は、微細な気泡構造を有し、発泡体の概観が良好で折れ皺の発生が少なく、低密度で圧縮永久歪が少ない、オレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体、およびその発泡体を製造しうる組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者は上述の課題を解決すべく検討した結果、下記手段により目的を達成することを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、下記の発泡体と発泡体用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を包含する。

（１）発泡体の密度ρが７００ｋｇ／m^3未満の範囲にあり、かつ、

発泡体を５０％圧縮し、７０℃オーブン中に２２時間保持後の圧縮永久歪Ｃｓが６０％未満であるオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

（２）有効網目鎖濃度νが３．０×１０$^{-5}$（モル／ｃm^3）～２．０×１０$^{-4}$

（モル／ｃｍ^3）である（１）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

（３）発泡体の気泡の平均径が３００μｍ未満の範囲にある（１）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

（４）（１）に記載の発泡体用のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物であって、オレフィン系プラスチックと架橋されたオレフィン系共重合体ゴムとを含有し、かつ、平衡クリープコンプライアンスJ_e^0が、１．０×１０$^{-6}$（Ｐａ$^{-1}$）から５．０×１０$^{-4}$（Ｐａ$^{-1}$）の範囲にあるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

（５）架橋されたオレフィン系共重合体ゴムとオレフィン系プラスチックとの合計量１００重量部に対し、架橋されたオレフィン系共重合体ゴム４０～９０重量部と、オレフィン系プラスチック１０～６０重量部を含有する（４）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

（６）架橋されたオレフィン系共重合体ゴムが有機ペルオキシドで架橋されたオレフィン系共重合体ゴムである（４）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

（７）架橋されたオレフィン系共重合体ゴムと、オレフィン系プラスチックの合計量１００重量部に対し、軟化剤を０～１５０重量部含有してなる（４）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

（８）オレフィン系プラスチックと架橋されたオレフィン系共重合体ゴムとの合計１００重量部に対し、発泡助剤を０．０１重量部～１０重量部含有してなる（４）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

（９）有機ペルオキシド非架橋型のオレフィン系プラスチック（ａ）と有機パーオキシド架橋型オレフィン系ゴムとを架橋剤の存在下で動的に熱処理して得

られるオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）と、

有機ペルオキシド非架橋型のオレフィン系プラスチック（b）とを溶融混練して得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物であって、

該有機パーオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック（b）は、１３５℃デカリン中で測定した極限粘度［η］が５ｄｌ／ｇ以上の高分子量成分を５～４０質量%含有し、かつ溶融張力が２～２０ｇであり、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重のＭＦＲが０．１～２０ｇ／１０分の範囲にあることを特徴とする（４）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

（１０）オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）１００重量部に対して有機パーオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック（b）を１～４０重量部用いることを特徴とする(９)に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

（１１）（４）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を有機または無機の熱分解型発泡剤、二酸化炭素、窒素から選ばれる少なくとも１種の発泡剤を用いて発泡させてなるオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

（１２）（４）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を、熱分解型発泡剤と多価カルボン酸系の発泡助剤とを用いて発泡させてなるオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

（１３）発泡体が自動車用ウエザーストリップスポンジ、隙間埋め材用発泡シート、建築用サッシシールスポンジ、管継ぎ手用シールスポンジ、プロテクトスポンジまたは断熱スポンジチューブである（１）に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

図面の簡単な説明

図１は、サンプルに一定応力与え始めてからのクリープコンプライアンス経時

変化の概念図である。

図２は、マクスウェルモデル図である。

図３は、気泡（セル）内圧力の経時変化及びセル径の経時変化を示すグラフである。

図４は、クリープコンプライアンス測定結果の一例を示すグラフである。

図５は、平衡クリープコンプライアンスの算出方法の概念図である。

図６は、圧縮永久歪の測定例を示す図である（Ａ～Ｅは押出発泡成形体の断面形状の例、矢印は圧縮方向）。

図７は、押出発泡成形装置の概略図である。

図８は、押出ダイ吐出部の形状の概略図である。

（符号の説明）

１…二酸化炭素ボンベ

２…二酸化炭素圧縮供給装置

３…二酸化炭素供給ライン

４…押出機

５…発泡用熱可塑性エラストマー

６…水噴射式冷却装置

７…引き取り機

８…発泡体

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物、及び発泡体について具体的に説明する。

＜オレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体＞

オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなる本発明の発泡体の密度は７００ｋｇ／ｍ^{3}未満、好ましくは６５０ｋｇ／ｍ^{3}未満、特に好ましくは３００～６００ｋｇ／ｍ^{3}の範囲にあることが望ましい。この範囲の密度の発泡体は、柔軟性、クッション性、軽量性、断熱性等を十分に発揮でき、実用性が高い。

発泡体密度の下限はその目的に応じて決定され、特に限定するものではないが、例えば １００ｋｇ／ｍ^{3}以上であると発泡体の製造が容易である。

また、発泡体の気泡径は、好ましくは３００μｍ未満、より好ましくは２００μｍ未満であることが、折り皺を少なくする観点から好ましい。気泡径の下限はその目的に応じて決定され、特に限定するものではないが、例えば ５０μｍ以上であると発泡体の製造が容易である。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体の圧縮永久歪は６０％未満、好ましくは５０％未満であることが望ましい。この範囲であると、自動車用ウエザーストリップ・スポンジを始めとし、隙間埋め材用発泡シート、建築用サッシシールスポンジ、管継ぎ手用シールスポンジ、プロテクトスポンジ、断熱スポンジチューブ等の殆どの密封材用途に加硫ゴムの代替として使用できる。

なお、発泡体の圧縮永久歪の測定は図６に例示したように、断面の大きさや、中空断面形状か充実断面形状かを問わず、長さ３ｃｍの試験片を、最も平坦な面を基底面とし、２枚の平行で平滑に仕上げた研磨したステンレス鋼鈑から成る圧縮板に挟み、基底面に垂直な方向に５０％圧縮し、７０℃オーブン中に２２時間保持後、オーブンから取りだし圧縮を開放し、平滑な台上に３０分間静置後の値を示す。また断面形状により圧縮方向が規定されている場合は、規定の方向に圧縮し、前述の条件で測定して求める。なお図６の断面形状は極く一

部の例であり、本発明はこの形状に限定されるものではない。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体の有効網目鎖濃度νは３．０×１０$^{-5}$（モル／ｃｍ^3）～２．０×１０$^{-4}$（モル／ｃｍ^3）であることが望ましい。発泡体の有効網目鎖濃度は、発泡体用のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の有効網目鎖濃度と同様である。有効網目鎖濃度の好ましい範囲、制御方法、測定方法は後述する。

＜発泡体用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物＞

前記オレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体製造用のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、平衡クリープコンプライアンスJ_e^0が、１．０×１０$^{-6}$（Ｐａ$^{-1}$）から５．０×１０$^{-4}$（Ｐａ$^{-1}$）、好ましくは１．０×１０$^{-5}$（Ｐａ$^{-1}$）から３．０×１０$^{-4}$（Ｐａ$^{-1}$）、より好ましくは１．０×１０$^{-5}$（Ｐａ$^{-1}$）から１．５×１０$^{-4}$（Ｐａ$^{-1}$）の範囲にある。

ここで、平衡クリープコンプライアンスJ_e^0について説明する。

クリープコンプライアンスＪ（ｔ）（Ｐａ$^{-1}$）は、サンプルに与えた一定応力σ_0（Ｐａ）及び測定より得られるひずみγ（ｔ）から下記式１で定義される。

$$J(t)=\gamma(t)/\sigma_0 \qquad (1)$$

Ｊ（ｔ）の測定は、動的粘弾性測定装置、例えば回転式レオメーター、ストレスレオメーター等を用いて測定温度(本発明においては１７０℃)及び応力σ_0(本発明においては１０００Ｐａから１００００Ｐａ)を一定に保ちながら行われる。

図１に示すようにこのクリープコンプライアンスＪ（ｔ）を、一定応力σ_0を与え始めてからの時間ｔ（ｓ）に対してプロットすると十分な時間が経過したのち、クリープコンプライアンスＪ（ｔ）は時間ｔに対して直線関係を与え

るようになる。

平衡クリープコンプライアンスJ_e^0は、下記式２及び図１に示すようにこの直線部分を時間ｔ＝０に補外したときの切片として与えられる。

$$J(t) = J_e^0 + t/\eta \qquad (2)$$

続いて平衡リカバリーコンプライアンスJ_rについて説明する。

一定応力σ_0をある一定時間与えたのち、応力を０Ｐａに開放すると、樹脂の弾性的な挙動によりひずみが回復する。図１に示すようにこの回復したひずみに対応するコンプライアンスを平衡リカバリーコンプライアンスJ_rという。

平衡クリープコンプライアンスJ_e^0と平衡リカバリーコンプライアンスJ_rは均一系の樹脂に関しては等しく、これは「RHEOLOGY －PRINCIPLES, MEASUREMENTS, AND APPLICATIONS」(Christopher W. Macosko)119～121ページに説明されている。

樹脂組成物のクリープ特性と発泡成形との関連について、バネとダッシュポットを直列につないだ図２に示すようなマクスウェルモデルを基に考えることとする。樹脂に一定応力σ_0を与えると、樹脂は、σ_0を与えた直後の瞬間にバネの弾性的な性質によりひずみ、その後の長い時間にダッシュポットの粘性的な性質によりひずむ。したがってこの瞬間的なひずみに対応する平衡クリープコンプライアンスJ_e^0はバネの弾性率の逆数に相当し、長い時間のひずみから求まる直線の傾きは粘度の逆数に相当する。

応力を開放するとダッシュポットの粘性的なひずみは戻らないが、バネの弾性的なひずみは元に戻る。これは初期のひずみと等しくなる。

良好な発泡体を生成するためには微細な気泡を均一に分散させる必要がある。ガスが樹脂組成物に溶解している状態では、圧力は均一で等方的であるが、気泡核が生じ、気泡（セル）が大きさを持つようになると、急激なセルの体積膨

張によりセル内部の圧力は急激に低下する。図３に数値シミュレーションによる、セル内圧力及びセル径の経時変化を示す。図で白抜きのプロットはセル内圧力を黒のプロットはセル径を示し、三角のプロットは粘度η＝１×１０^{4}Ｐａ・ｓ、四角のプロットはη＝１×１０^{5}Ｐａ・ｓ、ひし形のプロットはη＝１×１０^{6}Ｐａ・ｓのケースを示している。

数値シミュレーションに用いた関係式は以下のものである。

Henry の法則：

$$P = KC$$

ここで、P：圧力 {Pa}、K：溶解度 {m^{3}Pa/mol}、C：ガスの濃度 {mol/m^3}

核生成速度（Colton,J., Suh N.P.:Polym.Eng.Sci.,27,7,500 (1987)）：

$$N_V = CF \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)、\quad \Delta G = \alpha \frac{\pi \gamma^3}{P^2}$$

ここで、N_V：核生成速度 {mol/m^3/s}、ΔG：自由エネルギー {J}、

γ：界面張力 {N/m}、α：係数 {-}、F：接触確率 {1/s}、

k：Boltzmann 定数 {1.38×10^{-23}J/K}、T：絶対温度 {K}

拡散方程式（Fick の法則）：

$$V_D = -DA \frac{\partial C}{\partial x}$$

ここで、V_D：分子拡散速度 {mol/s}、D：拡散係数 {m^2/s}、A：断面積 {m^2}、

x：距離 {m}

気泡成長過程（Tserynyak）：

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Pr}{\eta} - \frac{\gamma}{2\eta}$$

ここで、r：気泡半径 {m}、t：時間 {s}、η：粘度 {Pa･s}

状態方程式：

$$P=\frac{nRT}{V}、\ V=\frac{4}{3}\pi r^3$$

ここで、R：気体定数｛8.3144J/(mol·K)｝、n：セル内のガスの量｛mol｝、

V：気泡の体積｛m^3｝

セル内部圧力は、図３に示す通り、短時間で急激に減少し、対応してセル径は急激に増大する。

このように短時間での急激な圧力変化による瞬間的な高い応力に対して、平衡クリープコンプライアンスが大きいもの（瞬間変形するバネの弾性率が小さいもの）は大きな変形をする。すなわち、セルが粗大化し、破泡しやすい。微細なセル径の発泡体を得るためには、瞬間的な高い応力に対して、平衡クリープコンプライアンスの小さいもの（瞬間変形するバネの弾性率が大きいもの）が要求される。

また、発泡したセルは、樹脂の粘弾性による力と、セル内部の圧力とが釣り合った状態になり、冷却固化されるまで釣り合った状態を保つ。平衡リカバリーコンプライアンスの大きいものは、大きく瞬間変形したバネが回復するため、冷却によるセル内部のガスの温度低下による体積収縮（圧力低下）により、セル壁を構成する樹脂の変形が回復し、セルが大きく収縮する。

平衡リカバリーコンプライアンスの小さいものは、瞬間的な高い応力で変形する量は少なく、冷却に伴うガスの圧力低下が起っても、回復するひずみが小さいため、膨らんだセル壁の樹脂の変形回復が小さいため、セルの収縮が小さい。熱可塑性エラストマー組成物に関して発泡成形における発泡成形性とクリープ特性との間には、上記の関係があり、この関係を利用すれば樹脂のレオロジー特性から気泡構造及び発泡性を制御することが可能となる。

本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、架橋されたオレフィン系共重合体ゴムとオレフィン系プラスチックとの合計量１００重量部に対し、架橋されたオレフィン系共重合体ゴムが４０～９０重量部、好ましくは５０～８５重量部、より好ましくは５５～８０重量部、オレフィン系プラスチックが１０～６０重量部、好ましくは１５～５０重量部、より好ましくは２０～４５重量部であることが、成形性良好で、柔軟な発泡体を得る上で望ましい。

架橋されたオレフィン系共重合体ゴムとしては、フェノール系架橋剤で架橋されたオレフィン系共重合体ゴムでもよいが、特に有機ペルオキシドで架橋されたオレフィン系共重合体ゴムが好ましい。

本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物においては、平衡クリープコンプライアンスの最適化を図るために、有機ペルオキシドの存在下で有機ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムと有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックの一部を動的に熱処理し、有機ペルオキシドの架橋・分解反応を終了した後に、有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックの残部を混合することが好ましい。

本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に使用される有機ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムは、エチレンと炭素原子数が３～２０のα－オレフィンとからなる無定形ランダムな弾性共重合体、またはエチレンと炭素原子数が３～２０のα－オレフィンと非共役ポリエンとからなる無定形ランダムな弾性共重合体であって、有機ペルオキシドと混合し、加熱下で混練することによって、架橋して流動性が低下するか、あるいは流動しなくなるオレフィン系共重合体ゴムをいい、動的架橋時の有機ペルオキシドによる有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックの分解を抑止し、発泡体

へのゴム弾性付与と圧縮永久歪の低減に重要な役目を担う。このようなオレフィン系共重合体ゴムとして、具体的には、以下のようなゴムが挙げられる。

エチレン・α－オレフィン共重合体ゴム、ないしエチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムであって、エチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムであることが好ましい。エチレンとα－オレフィンに由来する構造単位のモル比（エチレン／α－オレフィン）は５５／４５～８５／１５、好ましくは６０／４０～８０／２０の範囲にあるのが望ましい。

α－オレフィンとしては炭素原子数３～２０、好ましくは３～１０である。具体的なもの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－オクテンなどがあげられる。これらの中ではプロピレン、1－ブテンが好ましい。

エチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを製造する際の非共役ポリエンとしては、環状あるいは鎖状の非共役ポリエンが用いられる。環状非共役ポリエンとしては、たとえば5－エチリデン－2－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5－ビニル－2－ノルボルネン、ノルボルナジエン、メチルテトラヒドロインデンなどが挙げられる。また、鎖状の非共役ポリエンとしては、たとえば1,4－ヘキサジエン、7－メチル－1,6－オクタジエン、8－メチル－4－エチリデン－1,7－のナジエン、4－エチリデン－1,7－ウンデカジエンなどが挙げられる。中でも5－エチリデン－2－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5－ビニル－2－ノルボルネンが好ましく使用できる．これらの非共役ポリエンは、単独あるいは２種以上混合して用いられ、その共重合量は、ヨウ素価表示で３～５０、好ましくは５～４５、より好ましくは８～４０であることが望ましく、動的架橋時の有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックの分解を抑止し、平衡クリープコンプライアンスの値を最適化し高発泡性を

付与するため、及び有効網目鎖濃度を高め圧縮永久歪を改善するためには、ヨウ素価１０よりも高い値であることが望ましい。

エチレン・α－オレフィン共重合体ゴム、ないしエチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの１３５℃デカリン（デカヒドロナフタレン）中で測定した極限粘度［η］は、０．８～６．０ｄｌ／ｇ、好ましくは１．０～５．０ｄｌ／ｇ、より好ましくは１．１～４．０ｄｌ／ｇの範囲にあるのが望ましい。

上記のような特性を有するエチレン・α－オレフィン共重合体ゴム、ないしエチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、「ポリマー製造プロセス（(株）工業調査会発行)」、309～330頁などに記載されている従来公知の方法により調製することができる。

本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に使用されるオレフィン系プラスチックは、有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックであることが好ましい。このようなオレフィン系プラスチックとしては、炭素原子数が３～２０のα－オレフィンの含有量が５０～１００モル%である単独重合体、あるいは共重合体を挙げることができるが、アイソタクチックポリプロピレンまたはプロピレン・α－オレフィン共重合体が好ましい。アイソタクチックポリプロピレンはホモ、ランダム、ブロックタイプのいずれでもよく、任意のメルトフローレートのものが使用できるが、平衡クリープコンプライアンスの最適化を図るためには、次の方法によりオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を製造するのが特に好ましい。

即ち、有機ペルオキシド非架橋型のオレフィン系プラスチック（ａ）と有機パーオキシド架橋型オレフィン系ゴムとを架橋剤の存在下で動的に熱処理して得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ａ）と、

有機ペルオキシド非架橋型のオレフィン系プラスチック（ｂ）とを溶融混練することによりオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法であり、

該有機パーオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック（ｂ）は、極限粘度［η］（１３５℃のデカリン中で測定）が５ｄｌ／ｇ以上の高分子量成分を５～４０質量%、好ましくは８～３５質量%含有し、かつ溶融張力（押出ノズル径２．０９５mm、ノズル長さ８mm、押出温度２３０℃、押出速度１５mm／ｍｉｎ、引き取り速度１５m／ｍｉｎで測定）が２～２０ｇ、好ましくは２～１８ｇであり、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重のＭＦＲが０．１～２０ｇ／１０分、好ましくは０．５～１５ｇ／１０分の範囲にあることを特徴とする。

オレフィン系熱可塑性エラストマー（Ａ）１００重量部に対して有機パーオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック（ｂ）は、好ましくは１～４０重量部、より好ましくは ２ ～３０重量部用いられる。

非架橋型オレフィン系プラスチック（ｂ）として、従来技術で一般的に使用されているメルトフローレート値（ASTM-D-1238-65T, 230℃、2.16kg 荷重）０．０１～２ｇ／１０分の範囲のポリプロピレンを使用しても発泡性は改良されるとは限らないので、前記した高分子量成分の含有量、ＭＦＲ、溶融張力を満たすものを使用することが好ましい。

なお、本発明においては、有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック（ａ），（ｂ）は、組成物の流動性、発泡性、機械的強度および耐熱性を付与する役割をもつ。（ａ）と（ｂ）の重量比は、（ａ）１００重量部に対して、（ｂ）を好ましくは１０～３５０重量部、より好ましくは２０～３００重量部用いる。

また、有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック（ａ）のメルト

フローレート値（ASTM-D-1238-65T，230℃、2.16kg 荷重）は、好ましくは０．５～５０ｇ／１０分であり、特に好ましくは１～４０ｇ／１０分である。

本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、有機ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムと、有機ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム以外のゴムを用いることもできる。このようなペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム以外のゴムとしては、たとえばスチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、天然ゴム（ＮＲ）等のジエン系ゴム、シリコンゴムなどが挙げられる。

本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック以外の、有機ペルオキシド非架橋型ゴム状物質を含んでいてもよい。

この有機ペルオキシド非架橋型ゴム状物質は、有機ペルオキシドと混合し、加熱下で混練しても架橋せず、流動性が低下しない炭化水素系のゴム状物質であり、具体的には、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン含量が７０モル%以上のプロピレン・エチレン共重合体ゴム、プロピレン・1－ブテン共重合体ゴムなどが挙げられる。これらの内では、ポリイソブチレン、ブチルゴムが性能および取扱い上好ましい。特にムーニー粘度［ＭＬ（1+4）１００℃］が６０以下であるポリイソブチレン、ブチルゴムが、組成物の流動性を改善する点で好ましい。

本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を製造する際に使用される架橋剤としては、有機ペルオキシドが好ましい。

有機ペルオキシドとしては、具体的には、ジクミル有機ペルオキシド、ジ－tert－ブチル有機ペルオキシド、2,5－ジメチル－2,5－ジ－（tert－ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5－ジメチル－2,5－ジ－（tert－ブチルペルオキシ）ヘキ

シン－3、1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1－ビス（tert－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－4,4－ビス（tert－ブチルペルオキシ）バレレート、ベンゾイル有機ペルオキシド、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有機ペルオキシド、tert－ブチルペルオキシベンゾエート、tert－ブチルペルベンゾエート、tert－ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチル有機ペルオキシド、ラウロイル有機ペルオキシド、tert－ブチルクミル有機ペルオキシドなどが挙げられる。

これらの内では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5－ジメチル－2,5－ジ－（tert－ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5－ジメチル－2,5－ジ－（tert－ブチルペルオキシ）ヘキシン－3、1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1－ビス（tert－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－4,4－ビス（tert－ブチルペルオキシ）バレレートが好ましく、中でも、1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンが最も好ましい。

本発明においては、上記有機ペルオキシドによる部分架橋処理に際し、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、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、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のような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を配合

することができる。

上記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、上記の被架橋処理物の主成分である有機ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム、有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックとの相溶性が良好であり、かつ、有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた部分架橋熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

本発明においては、上記のような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーは、上記の被架橋処理物全体に対して、０．５～５重量%、好ましくは０．６～４重量%、より好ましくは０．７～３重量%の割合で用いるのが好ましく、従来技術より多量配合することが望ましい。架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合割合が上記範囲にあると、圧縮永久歪が小さく、成形性の良好な発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、有効網目鎖濃度が、従来技術よりも高い、３．０×１０$^{-5}$（モル／ｃｍ^{3}）～２．０×１０$^{-4}$（モル／ｃｍ^{3}）、好ましくは５．０×１０$^{-5}$（モル／ｃｍ^{3}）～１．８×１０$^{-4}$（モル／ｃｍ^{3}）であることが、良好な発泡体外観と、発泡体の圧縮永久歪を改善するために望ましい。

有効網目鎖濃度を制御する方法としては、例えば架橋剤の使用量を制御すること、エチレンとα－オレフィンに由来する構造単位のモル比（エチレン／α－オレフィン）を制御すること、およびエチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを製造する際の非共役ポリエンの含有量を制御することに

より行うことができる。架橋剤の使用量が多いほど、エチレンと非共役ポリエンの含有量が高いほど、有効網目鎖濃度が高くなる傾向にある。

本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物中の架橋されたオレフィン系共重合体ゴムは、２０μｍ未満、好ましくは１０μｍ未満、より好ましくは５μｍ未満の平均直径を有する分散粒子の形態であることが、良好な成形性を得るために好ましい。２０μｍ未満の平均直径を有する分散粒子の形態を得るには、オレフィン系共重合体ゴムと、オレフィン系プラスチックと、必要に応じて軟化剤とを、有機ペルオキシドの存在下、次式：

５．５＜２．２１ｏｇＸ＋１ｏｇＹ－１ｏｇＺ＋(Ｔ－１８０)÷100＜６．５

（式中、Ｔは押出機のダイス出口での樹脂温度（℃）であり、Ｘは押出機のスクリュー径（ｍｍ）であり、Ｙは押出機内で受ける最高せん断速度（ｓｅｃ$^{-1}$）であり、Ｚは押出量（ｋｇ／ｈ）である。）

で示される条件に従って動的に熱処理することで得られる。動的に熱処理するとは、上記のような各成分を融解状態で混練することをいう。動的な熱処理は、解放型のミキシングロール、非解放型のバンバリーミキサー、ニーダー、一軸または二軸押出機、連続ミキサーなどの混練装置を用いて行なわれるが、非開放型の混練装置中で行なうことが好ましい。また、動的な熱処理は、窒素、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。

通常は、樹脂温度１７０℃～２７０℃、混練時間１～１０分、せん断速度２０００～７０００ｓｅｃ$^{-1}$で、２軸押出機を用いて行うことが好ましい。

本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、オレフィン系共重合体ゴムと、オレフィン系プラスチックの合計量１００重量部に対し、軟化剤を０～１５０重量部、好ましくは２０～１３５重量部含有することが、良好な成形性と、得られた発泡体の柔軟性付与の点で望ましい。

軟化剤としては、たとえば、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、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；

ヒマシ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；

トール油、密ロウ、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等の脂肪酸またはその金属塩；

ナフテン酸またはその金属石鹸；

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、アタクチックポリプロピレン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可塑剤；

ジイソドデシルカーボネート等の炭酸エステル系可塑剤；

その他マイクロクリスタリンワックス、サブ（ファクチス）、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油などが挙げられる。中でも石油系軟化剤と炭化水素系合成潤滑油が好ましい。

本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、発泡剤を用いて発泡させ、発泡体となる。発泡剤としては、無機系あるいは有機系の熱分解型発泡剤（化学発泡剤）、二酸化炭素、窒素、二酸化炭素と窒素の混合物を挙げることができる。

無機系の熱分解型発泡剤としては、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炭酸塩、亜硝酸アンモニウム等の亜硝酸塩を挙げることができる。

有機系の熱分解型発泡剤としては、N,N'－ジメチル－N,N'－ジニトロソテレフタルアミド、N,N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン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、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；

ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ジフェニルスルホン－3,3'－ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物；

カルシウムアジド、4,4'－ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジド等のアジド化合物などが挙げられる。

二酸化炭素や窒素を使用する場合は、超臨界状態で発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物中に混合することが、迅速・均一混合、気泡の微細化の面から好ましい。

発泡剤は、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物１００重量部に対して、０．５～３０重量部、好ましくは１～２０重量部の割合で用いられる。

また、必要に応じて発泡助剤を加えることもできる。その添加量は、前記したオレフィン系プラスチックと架橋されたオレフィン系ゴムとの合計量１００重量部に対して０．０１～１０重量部であることが好ましく、０．０２～５重量部であることがより好ましい。

発泡助剤としては、亜鉛、カルシウム、鉛、鉄、バリウム等の金属化合物、ステアリン酸等の高級脂肪酸、及びその金属塩、タルク、硫酸バリウム、シリカ等の微粒無機粒子等が挙げられる。発泡助剤は、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、発泡核の形成、気泡の均一化などの働きを示し、一般に使用するこ

とが望ましい。特に、原料ペレット時の押出温度、または、発泡体の押出温度程度付近で分解する化合物は、発泡セル径を細かく、且つ、均一に生成させる効果がある。

発泡助剤としては、クエン酸、シュウ酸、フマル酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、シクロヘキサン，1,2－ジカルボン酸、ショウノウ酸、エチレンジアミン四酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ酸等の多価カルボン酸と、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウムアルミニウム、炭酸水素カリウム等の無機炭酸化合物の混合物や、これらの反応により生じる中間体、例えばクエン酸二水素ナトリウム、シュウ酸カリウム等のポリカルボン酸の塩が挙げられる。

熱分解型発泡剤とともに、発泡助剤として多カルボン酸と炭酸水素塩の混合物（好ましくはクエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物、またはその反応中間体であるクエン酸二ナトリウム）を用いて、本発明の発泡用熱可塑性エラストマーを発泡させると、低密度、低圧縮歪みで、かつ、微細気泡構造を有する発泡体が得られるので特に好ましい。

これらの分解物化合物は、発泡押出時に分解する場合の他、予め、ペレット化等の工程で一部または全部が分解したものでも使用できる。分解物としての最適添加量は、未分解物に換算した添加量と同等である。

さらに、本発明の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物中に、必要に応じて、従来公知の耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、帯電防止剤、充填剤、着色剤、滑剤など添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

＜発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の調製＞

本発明において前記各成分を混合および混練する際の好ましい方法としては、

有機ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムと、有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックの一部と、必要に応じて鉱物油系軟化剤等とを予め混合し、均一に混練してペレット化した後、得られたペレットと、ジビニルベンゼン等に溶解させた有機ペルオキシドと、必要であれば、更に架橋助剤、加硫促進剤、酸化防止剤等とを、タンブラー型ブラベンダー、V型ブラベンダー、ヘンシェルミキサー等の公知の混練機で、好ましくは５０℃以下の温度で均一に混合し、次に前記所定の条件下で動的に熱処理し、部分的に架橋された熱可塑性エラストマー組成物を得る。

次いで、平衡クリープコンプライアンスの最適化を図るために、有機ペルオキシドの架橋・分解反応を終了した後に、有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックの残部を混合し、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を調整することが好ましい。勿論、有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックの残部は、動的に熱処理する際の有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチックと異なる種類のものでも、他の有機ペルオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック以外の、有機ペルオキシド非架橋型ゴム状物質でもよい。

本発明においては、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物中に、必要に応じて、公知の充填剤、耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、金属セッケン、ワックス等の滑剤、顔料、染料、核剤、難燃剤、ブロッキング防止剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で、添加することができる。

上記充填剤としては、通常ゴムに使用される充填剤が適当であり、具体的には、カーボンブラック、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、けいそう土、雲母粉、アスベスト、硫酸バリウム、硫酸アル

ミニウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、グラファイト、アルミナなどが挙げられる。

これらの充填剤は、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成１００重量部に対して、０～１２０重量部、好ましくは２～１００重量部の割合で用いられる。

また、本発明において必要に応じて用いられる公知の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤としては、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系安定剤などが挙げられる。

＜オレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体の調製＞

本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体を調製するに際しては、上記のようにして得られたペレット状の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に、発泡剤を上述した特定の割合で、および必要であれば更に発泡助剤、湿潤剤等の配合物を配合する。化学発泡剤を使用する場合は、発泡剤を一旦タンブラー型ブラベンダー、V型ブラベンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等で混練した後、必要であれば解放型のミキシングロールや非解放型のバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサー等で混練するか、樹脂をバインダーとしペレット状にした発泡剤を、ペレット状の発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に、前述の混合機で混合する。

発泡剤として二酸化炭素や窒素を使用する場合は、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を、樹脂可塑化シリンダー内で、１００～３００℃で溶融し、オレフィン系熱可塑性エラストマーと二酸化炭素や窒素が、相溶状態にある溶融発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を形成する。なお、樹脂可塑化シリンダー内で発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に、二酸化炭素や窒素を溶解する際は、二酸化炭素や窒素は超臨界状態にあること

が、相容性と発泡体のセルの均一性の点から好ましい。

次に、上記のようにして得られた発泡用組成物から発泡体を調製する方法としては、特に制限はなく、押出成形、射出成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、インフレーション成形、スタンピングモールド成形、圧縮成形、ビーズ成形等、公知の樹脂加工方法に使用される成形機を適用することができる。

例えば，熱分解型発泡剤を用いて押出成形方法により発泡体を調製する方法としては、たとえば上述した発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を押出機に供給し、バレル内で組成物の融点と発泡剤の分解温度のどちらか高い方の温度以上に加熱し、加圧しながら組成物中に発泡剤分解生成ガスを均一に分散させる。

次いで、発泡剤分解生成ガスが均一に分散された溶融オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を、最適発泡温度に設定した押出機先端部に接続したダイへと移送し、ダイから大気中または水中に押出し急激に圧力を低下させて発泡させ、後続の冷却装置で冷却固化し，目的の発泡体を製造する。なお、押出時の熱可塑性エラストマー組成物の温度は１４０～２５０℃の範囲が好ましい。

例えば，超臨界状態の二酸化炭素を発泡剤とし、押出成形方法により発泡体を調製する方法としては、たとえば上述した発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を押出機で溶融し、二酸化炭素を臨界圧力（７．４ＭＰａ～４０ＭＰａ）の範囲内で、二酸化炭素の臨界温度（３１℃）以上に昇温して、超臨界二酸化炭素としてから、押出機中の溶融したオレフィン系熱可塑性エラストマーに混合する。

次いで、超臨界二酸化炭素が混合された溶融オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を、最適発泡温度に設定した押出機先端部に接続したダイへと移送

し、ダイから大気中に押出し急激に圧力を低下させて、二酸化炭素をガス化し発泡させ、後続の冷却装置で冷却固化し，目的の発泡体を得る．なお、押出時の熱可塑性エラストマー組成物の温度は１１０～２５０℃の範囲が好ましい。

また、プレス成形方法により発泡体を調製する方法としては、たとえば上述した化学発泡剤を混練した発泡性組成物のペレットをプレス成形機の加熱した金型内に挿入し、型圧をかけながら、もしくは型圧をかけることなく、組成物を溶融させた後、発泡せしめて発泡体を成形する方法がある。金型の温度は１１０～２５０℃の範囲が好ましい。

射出成形方法により発泡体を調製する方法としては、たとえば上述した発泡用組成物を射出成形機で加熱溶融した後、ノズル先端部で発泡せしめるようして金型内に射出し、発泡体を成形する方法がある。射出時の樹脂温度は１１０～２５０℃の範囲が好ましい。

上記のような本発明に係る製造方法により得られた発泡体は、有機ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム部が架橋されているため、耐熱性、引張特性、柔軟性、耐候性、反発弾性等のゴム的性質が優れており、また加硫ゴムに較べ、リサイクルにも適している。

本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体の用途としては、

ウェザーストリップスポンジ、ボディパネル、ステアリングホイール、サイドシールド等の自動車部品；

靴底、サンダル等の履物；

電線被覆、コネクター、キャッププラグ等の電気部品；

配水管密封材、地盤改良用シート、騒音防止壁等の土木資材；

ゴルフクラブグリップ、野球バットグリップ、水泳用フィン、水中眼鏡等のレジャー用品；

ガスケット、防水布、スポンジたわし、水切りシート、化粧用パフ等の雑品が挙げられる。

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例における発泡体の成形および基礎物性の評価は、以下の方法により行った。

(試験方法)

(1) 押出発泡成形装置

(実施例1～7、比較例1～4)

図7 (a) の装置条件でチューブ状発泡体を押出成形した。

押出機：50mmφ単軸押出機[日本製鋼所 (株) P50－32ABV]]

シリンダー最高温度：220℃

ダイ温度：185℃

ダイ：図8に示した.

二酸化炭素供給装置：AKICO社製

引き取り速度：15m／分

(実施例8～16、比較例5、6)

図7 (b) の装置条件でチューブ状発泡体を押出成形した。

押出機：50mmφ単軸押出機[日本製鋼所 (株) P50－32ABV]]

シリンダー最高温度：220℃

ダイ温度：185℃

ダイ：図8に示した.

引き取り速度：15m／分

（２）基本物性測定

(クリープコンプライアンス測定方法)

動的粘弾性測定装置であるストレスレオメーター(Rheometrics Scientific 社製 Dynamic Stress Rheometer SR-5000)及び制御ソフトウエア(Rheometrics Scientific 社製 Orchestrator Version6.3.2)により直径２５ｍｍのパラレルプレートを用いて以下の手順で測定した。まず１．０～２．５ｍｍの厚さに成形されたシートのサンプルをパラレルプレートの間に装着し、１７０℃に保って溶融させる。サンプルを十分に溶融させたのち、前記平行板の間隔を１．０～２．５ｍｍの範囲でサンプルの厚みにあわせて調整し、円板からはみ出した樹脂組成物を取り除く。

ついで、時間ｔ＝０～６００秒において、サンプルに与えられる応力σ_0が一定の値に保たれるように設定した後、ｔ＝６００～１２００秒において応力を０Ｐａに開放する。サンプルに与える応力は、１０００Ｐａから１００００Ｐａで、樹脂組成物の粘度に応じて調整する。

ｔ＝０～６００秒の間にひずみγ（ｔ）は対数的に２００点サンプリングされる。例えば１００秒間に５点サンプリングするのであれば10^1，$10^{1.2}$，$10^{1.4}$，$10^{1.6}$，$10^{1.8}$，10^2秒でサンプリングされる。同様にｔ＝６００～１２００秒の間にγ（ｔ）は２００点サンプリングされる。図４に測定実施例を示す。

(平衡クリープコンプライアンスと平衡リカバリーコンプライアンスの求め方)

平衡クリープコンプライアンスJ_e^0はソフトウエア Orchestrator のオートマチック・ステディ・ステートモードで求めた。以下にその内容を示す。

本測定においてクリープコンプライアンスＪ（ｔ）はｔ＝０～６００秒の間

に２００点サンプリングされているが、全体サンプリング数の５％ずつのウィンドウに分割される。測定後、各ウィンドウで最小二乗フィッティングにより直線近似される傾きが求まる。時間が最後の点から最小の点の方向へ向かって(本測定においてはｔ＝６００秒からｔ＝０秒の方向へ)隣り合った二つのウィンドウでこの傾きを比較していきその誤差が１０％以内に収まったところを定常状態とみなしこの直線をフィッティングして図５に示すように平衡クリープコンプライアンスJ_e^0を求める。

平衡リカバリーコンプライアンスJ_rはｔ＝６００秒のクリープコンプライアンスからｔ＝１２００秒のクリープコンプライアンスを引いた値とした。

（有効網目鎖濃度の測定）

有効網目鎖濃度は、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物８０ｇを２０ｃｍ×２０ｃｍ×２ｍｍのシートが得られる金型に入れ、５０トンプレス成形機を使用し、１９０℃６分間予熱、５分間加圧後、３０℃の冷却プレスで５分間加圧冷却し、プレスシートを得る。次いでこのシートから２０ｍｍ×２０ｍｍ×２ｍｍの試験片を打ち抜き、ＪＩＳ Ｋ６２５８に準拠し、３７℃のトルエン５０ｃｍ^{3}中に７２時間浸漬し膨潤させ、平衡膨潤を利用した下記Ｆｌｏｒｙ－Ｒｅｈｎｅｒの式から求める。

Ｆｌｏｒｙ－Ｒｅｈｎｅｒの式：

有効網目鎖濃度ν（モル／ｃｍ^3）

$$= \{V_R + \ln(1-V_R) + \mu V_R^2\} / -V_0 (V_R^{1/3} - V_R/2)$$

ここで、V_R：膨潤した熱可塑性エラストマー組成物中における純ゴムの容積分率、

μ：ゴム－溶剤間の相互作用定数で０．４９、

V_0：トルエンの分子容１０８．１５ｃｍ^3

V_Rは下記式により求める。

$$V_R = Vr / (Vr + Vs)$$

ここで、Ｖｒ：試験片中の純ゴム容量（ｃｍ^3）、

Ｖｓ：試験片に吸収された溶剤の容量（ｃｍ^3）

なお、試験片中の純ゴム容量が不明の場合は、以下の方法で実測する。

発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物をプレス成形し、２００μｍ～３００μｍのフィルムを作製し、これを３ｍｍ～５ｍｍ角の細片に切り、約５ｇを精秤後、抽出溶媒ＭＥＫを用い、抽出時間１２時間以上でソックスレー抽出を行ない軟化剤を抽出する．次いで抽出残を１００ｍｌの熱キシレンに入れ、撹拌しながら３時間加熱後、熱いうちに精秤した３２５メッシュのステンレススチール製の金網を用いて濾過し、金網に残った濾過残の乾燥重量を架橋したゴム重量とする．抽出残中にフィラーが含まれている場合は、熱天秤ＴＧＡを用いて窒素雰囲気で８５０℃まで昇温後、雰囲気を空気に切り替え、１９分間保持し減少重量を求めゴム重量とする。

一方、熱キシレン抽出液を室温に戻し５時間以上放置後、３２５メッシュのステンレススチール製の金網を用いて濾過し、濾液の溶媒を完全に蒸発させた後の重量を非架橋のゴム重量とし、架橋したゴム重量と非架橋のゴム重量を合算し、これをゴムの比重で除し、試験片中の純ゴム容量を求める。

（平均粒子径の測定）

平均粒子径の測定は、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物切片を、透過型電子顕微鏡により５０００倍に拡大した写真を撮影し、写真映像２４μｍ×３２μｍの範囲をスキャナーで読み取り、プラネトロン社製の画像解析・処理ソフト「イメージプロプラス」を用い、分散したゴム粒子の平均直径を求める。

（発泡体密度の測定）

発泡体密度はＪＩＳ Ｋ６２６８ Ａ法、または種種のメーカーから発売されている自動比重計、例えばミラージュ貿易社製電子比重計ＭＳ－２００Ｓで求めることが出来る．当実施例ではミラージュ貿易社製電子比重計ＭＳ－２００Ｓを使用し求める。

（圧縮永久歪の測定）

圧縮永久歪の測定は、図８の押出ダイを使用し、押出成形したチューブ状発泡体から、長さ３ｃｍの試験片３個を切り取り、試験片下部の平坦な面を基底面とし、２枚の平行で平滑に仕上げた研磨したステンレス鋼鈑から成る圧縮板に挟み、基底面に垂直な方向に５０％圧縮し、７０℃オーブン中に２２時間保持後、オーブンから取りだし圧縮板から取り外し、平滑な台上に標準状態で３０分間静置後、圧縮永久歪を下記式で算出し、試験片３個の平均値で求める。

圧縮永久歪C_s＝（t_0－t_2）÷（t_0－t_1）×１００（％）

ここで、t_0：試験片中心部の元の厚さ（ｍｍ）、t_1：t_0×０．５（ｍｍ）、

t_2：試験片を圧縮板から取り外し、３０分後の試験片中心部の厚さ（ｍｍ）

（表面粗さの測定）

触針式表面粗さ計サーフコム 200B 型（東京精密社製）を使用し、長さ５０ｍｍの発泡体表面の凹凸を数値化し、最高方１０番目までの凸部分の総和（h1）から、最低から１０番目までの凹部分の総和（h2）を差し引いた値（h1－h2）を１０で除して求める。

（気泡径の測定）

発泡体の長手方向と垂直な断面を、高精細デジタルマイクロスコープＶＨ－６３００（キーエンス社製）で１００倍に拡大し、任意の気泡径１０個を選び、

長さ測定格子で長径寸法を測定し、平均値で求める。

（極限粘度の測定）

１３５℃デカリン（デカヒドロナフタレン）中で測定した極限粘度［η］。

（メルトフローレートＭＦＲの測定）

ASTM-D-1238-65T の方法で，230℃、2.16kg 荷重で測定測定する。

（溶融張力の測定法）

東洋精機社製キャピログラフを使用し、押出ノズル径２．０９５ｍｍ、ノズル長さ８ｍｍ、押出温度２３０℃、押出速度１５ｍｍ／ｍｉｎで押し出したストランドを、引き取り速度１５ｍ／ｍｉｎ引き取った時の張力で求める。

＜実施例１＞

エチレン含量が６３モル%、ヨウ素価２２、極限粘度［η］が３．２ｄｌ／ｇであるエチレン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体ゴム（ＥＰＴ－１とする）１００重量部に、鉱物油系軟化剤（出光興産製ダイナプロセスオイルＰＷ－３８０）８０重量部をブレンドした油展ＥＰＴ１８０重量部と、メルトフローレート（ASTM-D-1238-65T，230℃、2.16kg 荷重）が１．５ｇ／１０分であるホモタイプのポリプロピレン（ＰＰ－１とする）３５重量部を、予め密閉式混合機（神戸製鋼（株）ミクストロンＢＢ１６）で間混合した後、シーティングロールに通しシート状にした後、朋来鉄工社製ペレタイザーによりペレットを製造した。

次いで、得られたペレット２１５重量部と、架橋剤 1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン１．７５重量部を架橋助剤ジビニルベンゼン１．７５重量部に溶解分散させた溶液と、酸化防止剤テトラキス－[メチレン－3－（3',5－ジ－tert－ブチル－4'－ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタン０．２重量部をタンブラーブレンダーにより混合し、ペレット表面に均一

に付着させた。

次いで、この架橋剤、架橋助剤と酸化防止剤が表面に付着したペレットを、２軸押出機（東芝機械（株）製ＴＥＭ－５０）を用いて、２２０℃で１時間当たり４０ｋｇの処理速度で混練・押出して動的な熱処理を行い、ＰＰ中にＥＰＴの架橋した分散粒子が均一に分散している部分的に架橋された熱可塑性エラストマー組成物を得た。

次いで、得られた部分的に架橋された熱可塑性エラストマー組成物に、極限粘度[η]が９ｄｌ／ｇの高分子量成分を１０質量%含有し、メルトフローレートが４．０ｇ／１０分であり、溶融張力が３ｇのホモタイプのポリプロピレン（ＰＰ－２とする）を２０重量部と、前述の鉱物油系軟化剤２０重量部とを、前述の２軸押出機を使用して、２００℃で４０ｋｇの押出速度で混練・押出して、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を得た。

得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物１００重量部当たり、発泡核剤としてハイドロセルロールＣＦ（ベーリンガーインゲルハイムケミカル社製）０．０５重量部を添加し、図７（ａ）の押出発泡成形装置を使用し，押出温度２００℃、押出速度２０ｋｇ／時間、二酸化炭素供給圧力１５ＭＰａ，二酸化炭素供給量を発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物１００重量部当たり１重量部の条件で成形し、オレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体を得た。

結果を表１に示す。

＜実施例２＞

実施例１において、ＥＰＴ－１の替わりにエチレン含量が６８モル%、ヨウ素価２２、極限粘度［η］が３．９ｄｌ／ｇであるエチレン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体ゴム（ＥＰＴ－２とする）１００重

量部に、鉱物油系軟化剤（出光興産製ダイナプロセスオイルＰＷ－３８０）８０重量部をブレンドした油展ＥＰＴを使用し、ＰＰ－２の替わりに極限粘度[η]が９ｄｌ／ｇの高分子量成分を３０質量%含有し、メルトフローレートが０．５ｇ／１０分であり、溶融張力が１２ｇのホモタイプのポリプロピレン（ＰＰ－３とする）を使用し、鉱物油系軟化剤２０重量部を追加しない以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表１に示す。

＜実施例３＞

実施例１において、ＥＰＴ－２を１００重量部に、鉱物油系軟化剤（出光興産製ダイナプロセスオイルＰＷ－３８０）６５重量部をブレンドした油展ＥＰＴを使用し、架橋剤1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン０．７５重量部、架橋助剤ジビニルベンゼン１．０重量部を使用し、部分的に架橋された熱可塑性エラストマー組成物を得て、これに鉱物油系軟化剤２０重量部を追加しない以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表１に示す。

＜実施例４＞

実施例１において、ＥＰＴ－１の替わりにエチレン含量が７８モル%、ヨウ素価１５、極限粘度［η］が３．３ｄｌ／ｇであるエチレン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体（ＥＰＴ－３とする）１００重量部に、鉱物油系軟化剤（出光興産製ダイナプロセスオイルＰＷ－３８０）７５重量部をブレンドした油展ＥＰＴを使用し、ＰＰ－１の替わりに、コモノマーとしてエチレンを８質量%含有した、メルトフローレートが０．５ｇ／１０分の、ブロックタイプのポリプロピレン（ＰＰ－４とする）を使用し、架橋剤1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン0.6重量部、架橋助剤ジビ

ニルベンゼン 0．６重量部を使用し、部分的に架橋された熱可塑性エラストマー組成物を得て、これに鉱物油系軟化剤２０重量部を追加しない以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表１に示す。

＜実施例５＞

実施例１において、ＥＰＴ－１を１００重量部に、鉱物油系軟化剤１０５重量部をブレンドした油展ＥＰＴ２０５重量部を使用し、部分的に架橋された熱可塑性エラストマー組成を得て、これにＰＰ－２を１５重量部と鉱物油系軟化剤２０重量部とを、混練・押出して発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を得た以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表１に示す。

＜実施例６＞

実施例１において、発泡剤を二酸化炭素の替わりに、化学発泡剤アゾジカルボンアミド（ビニホールＤＷ＃６：永和化成社製）２重量部用いた以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表１に示す。

＜実施例７＞

実施例１において、発泡剤を二酸化炭素の替わりに、重曹（ポリスレンＥＥ４０５Ｄ：永和化成社製）２重量部用いた以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表１に示す。

＜比較例１＞

実施例１において、架橋剤 1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンと、架橋助剤ジビニルベンゼンを使用せず、部分的に架橋しないい以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表２に示す。

＜比較例２＞

実施例１において、ＰＰ－１の替わりに、コモノマーとしてエチレンを８質量%含有した、メルトフローレートが０．５ｇ／１０分の、ブロックタイプのポリプロピレン（ＰＰ－４とする）を使用し、ＰＰ－２の替わりに、コモノマーとしてエチレンを４質量%含有した、メルトフローレートが３．０ｇ／１０分、溶融張力が０．７ｇの、ランダムタイプのポリプロピレン（ＰＰ－５とする）を使用し、架橋剤1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンと架橋助剤ジビニルベンゼンの替わりに、架橋剤としてアルキルフェノール樹脂（ヒタノール２５０１：日立化成社製）粉末１５重量部と、塩化第１錫２重量部を使用する以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表２に示す。

＜比較例３＞

実施例１において、架橋剤1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンを０．２重量部と架橋助剤ジビニルベンゼンを０．２重量部に変更した以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表２に示す。

＜比較例４＞

実施例１において、ＰＰ－１の替わりに、ＰＰ－４を使用し、ＰＰ－２の替わりに、コモノマーとしてエチレンを４質量%含有した、メルトフローレートが０．５ｇ／１０分、溶融張力が１．１ｇのランダムタイプのポリプロピレン（ＰＰ－５とする）を使用し、架橋剤1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンを２．７重量部と架橋助剤ジビニルベンゼンを２．７重量部使用する以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表２に示す。

表1

	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
組成							
架橋型オレフィン系共重合体ゴムの種類	EPT－1	EPT－2	EPT－2	EPT－3	EPT－1	EPT－1	EPT－1
同上配合量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100
非架橋型オレフィン系プラスチックの種類	PP－1	PP－1	PP－1	PP－4	PP－1	PP－1	PP－1
同上配合量(重量部)	35	35	35	35	35	35	35
非架橋型オレフィン系プラスチックの種類	PP－2	PP－3	PP－2	PP－2	PP－2	PP－2	PP－2
同上配合量(重量部)	20	20	20	20	15	20	20
軟化剤配合量(重量部)	100	80	65	75	125	100	100
組成物の性状							
平衡クリープコンプライアンスJ_e^0(Pa^{-1})	6.6×10^{-5}	2.7×10^{-5}	9.6×10^{-5}	4.9×10^{-5}	1.2×10^{-4}	6.6×10^{-5}	6.6×10^{-5}
平衡リカバリーコンプライアンスJ_r(Pa^{-1})	6.4×10^{-5}	2.7×10^{-5}	9.0×10^{-5}	4.6×10^{-5}	1.1×10^{-4}	6.4×10^{-5}	6.4×10^{-5}
有効網目鎖濃度ν(モル／cm^3)	1.17×10^{-4}	1.43×10^{-4}	9.20×10^{-5}	5.86×10^{-5}	1.01×10^{-4}	1.17×10^{-4}	1.17×10^{-4}
平均直径Da(μm)	2	1	1	10	3	2	2
発泡体の性状							
発泡剤の種類	二酸化炭素					化学発泡剤	
密度ρ(kg／m^3)	380	200	470	310	550	500	480
圧縮永久歪Cs(%)	31	27	41	50	36	34	31
表面粗さ(μm)	10	11	8	15	12	10	8

表２

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成				
架橋型オレフィン系共重合体ゴムの種類	EPT－1	EPT－1	EPT－1	EPT－1
同上配合量（重量部）	100	100	100	100
非架橋型オレフィン系プラスチックの種類	PP－1	PP－4	PP－1	PP－4
同上配合量（重量部）	35	35	35	35
非架橋型オレフィン系プラスチックの種類	PP－2	PP－5	PP－2	PP－5
同上配合量（重量部）	20	20	20	20
軟化剤配合量（重量部）	100	100	100	100
組成物の性状				
平衡クリープコンプライアンス J_e^0（Pa^{-1}）	5.8×10^{-4}	7.6×10^{-4}	5.3×10^{-4}	8.5×10^{-7}
平衡リカバリーコンプライアンス J_r（Pa^{-1}）	8.9×10^{-4}	7.4×10^{-4}	5.2×10^{-4}	8.2×10^{-7}
有効網目鎖濃度ν（モル／cm^3）	$<10^{-5}$	1.22×10^{-4}	2.15×10^{-5}	2.2×10^{-4}
平均直径Da（μm）	＞25	20	15	17
発泡体の性状				
発泡剤の種類	二酸化炭素			
密度ρ（kg／m^3）	780	752	710	770
圧縮永久歪Cs（%）	98	47	82	25
表面粗さ（μm）	22	20	14	25

＜実施例８＞

実施例１において、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物１００重量部当たり、炭酸水素ナトリウム系発泡剤（ポリスレンＥＥ４０５Ｄ：永和化成社製）３重量部を添加し、図７（ｂ）の押出発泡成形装置を使用し，押出樹脂温度１９０℃、ヘッド部樹脂圧力２．５ＭＰａ、スクリュー回転数５０min^{-1}の条件で押出発泡し、オレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体を得た以外は、実施例１と同様に行った。

結果を表３に示す。

＜実施例９＞

ＥＰＴ－１の替わりにエチレン含量が６８モル%、ヨウ素価２２、極限粘度［η］が３．９ｄｌ／ｇであるエチレン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体ゴム（ＥＰＴ－２とする）１００重量部に、鉱物油系軟化剤（出光興産製ダイナプロセスオイルＰＷ－３８０）８０重量部をブレンドした油展ＥＰＴを使用し、ＰＰ－２の替わりに極限粘度[η]が９ｄｌ／ｇの高分子量成分を３０質量%含有し、メルトフローレートが０．５ｇ／１０分であり、溶融張力が１２ｇのホモタイプのポリプロピレン（ＰＰ－３とする）を使用し、鉱物油系軟化剤２０重量部を追加しない以外は、実施例８と同様に行った。

結果を表３に示す。

＜実施例１０＞

実施例８において、ＥＰＴ－２を１００重量部に、鉱物油系軟化剤（出光興産製ダイナプロセスオイルＰＷ－３８０）６５重量部をブレンドした油展ＥＰＴを使用し、架橋剤1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン0.７５重量部、架橋助剤ジビニルベンゼン１．０重量部を使用し、部分的に

架橋された熱可塑性エラストマー組成物を得て、これに鉱物油系軟化剤２０重量部を追加しない以外は、実施例８と同様に行った。

結果を表３に示す。

＜実施例１１＞

実施例８において、ＥＰＴ－１の替わりにエチレン含量が７８モル%、ヨウ素価１５、極限粘度［η］が３．３ｄｌ／ｇであるエチレン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体（ＥＰＴ－３とする）１００重量部に、鉱物油系軟化剤（出光興産製ダイナプロセスオイルＰＷ－３８０）７５重量部をブレンドした油展ＥＰＴを使用し、ＰＰ－１の替わりに、コモノマーとしてエチレンを８質量%含有した、メルトフローレートが０．５ｇ／１０分の、ブロックタイプのポリプロピレン（ＰＰ－４とする）を使用し、架橋剤 1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン 0.６重量部、架橋助剤ジビニルベンゼン 0．６重量部を使用し、部分的に架橋された熱可塑性エラストマー組成物を得て、これに鉱物油系軟化剤２０重量部を追加しない以外は、実施例８と同様に行った。

結果を表３に示す。

＜実施例１２＞

実施例８において、炭酸水素ナトリウム系発泡剤６重量部、発泡助剤としてとして重炭酸ナトリウムとクエン酸の混合物１．０重量部を添加した以外は、実施例８と同様に行った。

結果を表３に示す。

＜実施例１３＞

実施例８において、重炭酸ナトリウム系発泡剤の替わりに、アゾジカルボンアミド系発泡剤（ビニフォールＤＷ＃６：永和化成社製）を２．０重量部使用

した以外は実施例８と同様に行った。

結果を表３に示す。

＜実施例１４＞

実施例８において、重炭酸ナトリウム系発泡剤の替わりに、アゾジカルボンアミド系発泡剤（ビニフォールＤＷ＃６：永和化成社製）を４．０重量部、重炭酸ナトリウムとクエン酸の混合物０．５重量部を添加した以外は、使用した以外は実施例８と同様に行った。

結果を表３に示す。

＜実施例１５＞

実施例８において、重炭酸ナトリウムとクエン酸の混合物を添加しない以外は、実施例８と同様に行った。

結果を表４に示す。

＜実施例１６＞

実施例８において、重炭酸ナトリウムとクエン酸の混合物の替わりに、尿素系化合物（セルペースト１０１：永和化成社製）を０．５重量部添加した以外は、実施例８と同様に行った。

結果を表４に示す。

＜比較例５＞

実施例８において、架橋剤 1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンと、架橋助剤ジビニルベンゼンを使用せず、部分的に架橋しないい以外は、実施例８と同様に行った。

結果を表４に示す。

＜比較例６＞

実施例８において、ＰＰ－１の替わりに、コモノマーとしてエチレンを８質

量%含有した、メルトフローレートが０．５ｇ／１０分の、ブロックタイプのポリプロピレン（ＰＰ－４とする）を使用し、ＰＰ－２の替わりに、コモノマーとしてエチレンを４質量%含有した、メルトフローレートが３．０ｇ／１０分、溶融張力が０．７ｇの、ランダムタイプのポリプロピレン（ＰＰ－５とする）を使用し、架橋剤1,3－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンと架橋助剤ジビニルベンゼンの替わりに、架橋剤としてアルキルフェノール樹脂（ヒタノール２５０１：日立化成社製）粉末１５重量部と、塩化第１錫２重量部を使用する以外は、実施例８と同様に行った。

結果を表４に示す。

表3

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
組成							
架橋型オレフィン系共重合体ゴムの種類	EPT－1	EPT－2	EPT－2	EPT－3	EPT－1	EPT－1	EPT－1
同上配合量（重量部）	100	100	100	100	100	100	100
非架橋型オレフィン系プラスチックの種類	PP－1	PP－1	PP－1	PP－4	PP－1	PP－1	PP－1
同上配合量（重量部）	35	35	35	35	35	35	35
非架橋型オレフィン系プラスチックの種類	PP－2	PP－3	PP－2	PP－2	PP－2	PP－2	PP－2
同上配合量（重量部）	20	20	20	20	20	20	20
軟化剤配合量（重量部）	100	80	65	75	100	100	100
組成物の性状							
平衡クリープコンプライアンス J_e^0（Pa^{-1}）	6.6×10^{-5}	2.7×10^{-5}	9.6×10^{-5}	4.9×10^{-5}	6.6×10^{-5}	6.6×10^{-5}	6.6×10^{-5}
平衡リカバリーコンプライアンス J_r（Pa^{-1}）	6.4×10^{-5}	2.7×10^{-5}	9.0×10^{-5}	4.6×10^{-5}	6.4×10^{-5}	6.4×10^{-5}	6.4×10^{-5}
有効網目鎖濃度 ν（モル／cm^3）	1.17×10^{-4}	1.43×10^{-4}	9.20×10^{-5}	6.21×10^{-5}	1.17×10^{-4}	1.17×10^{-4}	1.17×10^{-4}
平均直径Da（μm）	2	1	1	10	2	2	2
発泡剤の種類	炭酸水素ナトリウム系					アゾジカルボンアミド系	
同上配合量（重量部）	3	3	3	3	6	2	4
発泡助剤の種類	クエン酸と炭酸水素ナトリウム混合物						
同上配合量（重量部）	0.05	0.05	0.05	0.05	1	0.05	0.5
発泡体の性状							
密度 ρ（Kg／m^3）	500	490	530	460	410	520	480
気泡径（μm）	90	135	85	185	210	110	230
圧縮永久歪Cs（%）	33	30	41	52	36	32	36
表面粗さ（μm）	8	12	8	15	16	10	17

表４

	実施例15	実施例16	比較例5	比較例6
組成				
架橋型オレフィン系共重合体ゴムの種類	EPT－1	EPT－1	EPT－1	EPT－1
同上配合量（重量部）	100	100	100	100
非架橋型オレフィン系プラスチックの種類	PP－1	PP－1	PP－1	PP－4
同上配合量（重量部）	35	35	35	35
非架橋型オレフィン系プラスチックの種類	PP－2	PP－2	PP－2	PP－5
同上配合量（重量部）	20	20	20	20
軟化剤配合量（重量部）	100	100	100	100
組成物の性状				
平衡クリープコンプライアンスJ_e^0（Pa^{-1}）	6.6×10^{-5}	6.6×10^{-5}	5.8×10^{-4}	7.6×10^{-4}
平衡リカバリーコンプライアンスJ_r（Pa^{-1}）	6.4×10^{-5}	6.4×10^{-5}	8.9×10^{-4}	7.4×10^{-4}
有効網目鎖濃度ν（モル／cm^3）	1.17×10^{-4}	1.17×10^{-4}	$<10^{-5}$	1.22×10^{-4}
平均直径Da（μm）	2	2	＞25	20
発泡剤の種類	炭酸水素ナトリウム系			
同上配合量（重量部）	3	3	3	3
発泡助剤の種類	なし	尿素化合物	クエン酸と炭酸水素ナトリウム混合物	
同上配合量（重量部）	0	0.5	0.05	0.05
発泡体の性状				
密度ρ（Kg／m^3）	680	560	770	710
気泡径（μm）	330	380	480	200
圧縮永久歪Cs（%）	39	38	95	45
表面粗さ（μm）	21	24	25	24

産業上の利用可能性

本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体は、前記した特定の発泡用オレフィン系エラストマーからなるので、発泡体の密度が低く、かつ圧縮永久歪が少なく、しかも破泡による肌荒れがなく、柔軟な感触で、しかも耐熱性、耐候性に優れている。さらに、前記特定のオレフィン系エラストマーを熱分解型発泡剤と特定の発泡助剤を用いて発泡させた場合、得られる発泡体は、上記性質に加えて微細な気泡構造を有するため、折れ皺が少ないという利点を持っている。

請　求　の　範　囲

1．

発泡体の密度ρが７００ｋｇ／m^3未満の範囲にあり、かつ、

発泡体を５０％圧縮し、７０℃オーブン中に２２時間保持後の圧縮永久歪Ｃｓが６０％未満であるオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

2．

有効網目鎖濃度νが３．０×１０$^{-5}$（モル／ｃｍ^3）～２．０×１０$^{-4}$（モル／ｃｍ^3）である請求の範囲第１項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

3．

発泡体の気泡の平均径が３００μｍ未満の範囲にある請求の範囲第１項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

4．

請求の範囲第１項に記載の発泡体用のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物であって、オレフィン系プラスチックと架橋されたオレフィン系共重合体ゴムとを含有し、かつ、平衡クリープコンプライアンスJ_e^0が、１．０×１０$^{-6}$（Ｐａ$^{-1}$）から５．０×１０$^{-4}$（Ｐａ$^{-1}$）の範囲にあるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

5．

架橋されたオレフィン系共重合体ゴムとオレフィン系プラスチックとの合計量１００重量部に対し、架橋されたオレフィン系共重合体ゴム４０～９０重量部と、オレフィン系プラスチック１０～６０重量部を含有する請求の範囲第４項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

6．

架橋されたオレフィン系共重合体ゴムが有機ペルオキシドで架橋されたオレフィン系共重合体ゴムである請求の範囲第４項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

7．

架橋されたオレフィン系共重合体ゴムと、オレフィン系プラスチックの合計量１００重量部に対し、軟化剤を０～１５０重量部含有してなる請求の範囲第４項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

8．

オレフィン系プラスチックと架橋されたオレフィン系共重合体ゴムとの合計１００重量部に対し、発泡助剤を０．０１重量部～１０重量部含有してなる請求の範囲第４項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

9．

有機ペルオキシド非架橋型のオレフィン系プラスチック（ａ）と有機パーオキシド架橋型オレフィン系ゴムとを架橋剤の存在下で動的に熱処理して得られ

るオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）と、

有機ペルオキシド非架橋型のオレフィン系プラスチック（b）とを溶融混練して得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物であって、

該有機パーオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック（b）は、１３５℃デカリン中で測定した極限粘度［η］が５ｄｌ／ｇ以上の高分子量成分を５～４０質量%含有し、かつ溶融張力が２～２０ｇであり、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重のＭＦＲが０．１～２０ｇ／１０分の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第４項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

１０．

オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）１００重量部に対して有機パーオキシド非架橋型オレフィン系プラスチック（b）を１～４０重量部用いることを特徴とする請求の範囲第９項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

１１．

請求の範囲第４項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を有機または無機の熱分解型発泡剤、二酸化炭素、窒素から選ばれる少なくとも１種の発泡剤を用いて発泡させてなるオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

１２．

請求の範囲第４項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を、熱分解型発泡剤と多価カルボン酸系の発泡助剤とを用いて発泡させてなるオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

１３．

発泡体が自動車用ウエザーストリップスポンジ、隙間埋め材用発泡シート、建築用サッシシールスポンジ、管継ぎ手用シールスポンジ、プロテクトスポンジまたは断熱スポンジチューブである請求の範囲第１項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡体。

図 1

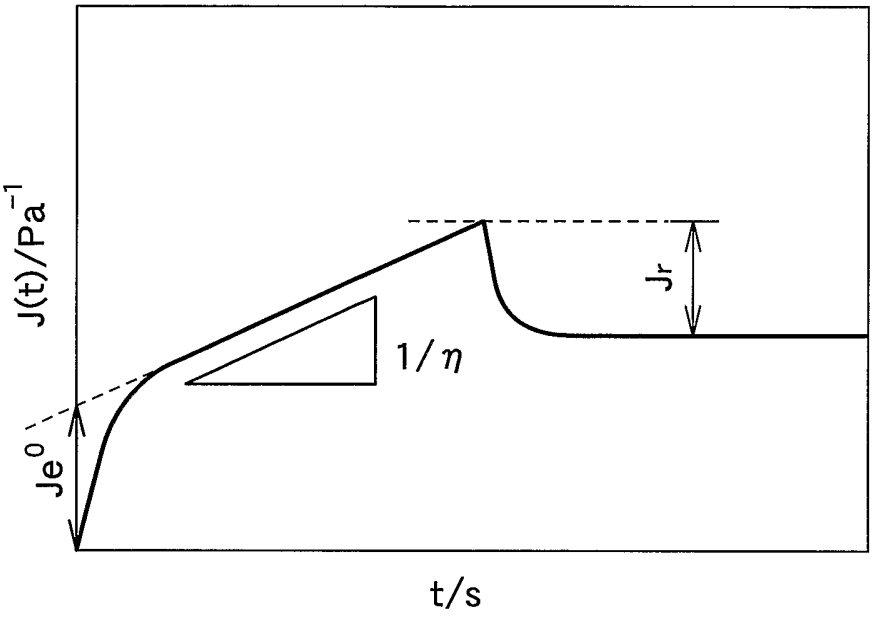


図 2

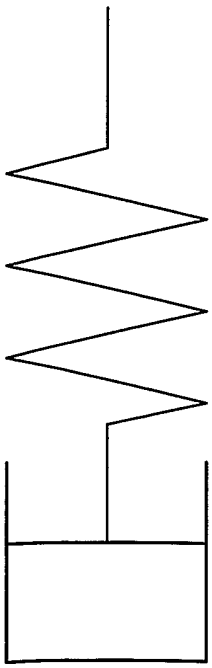


図 3

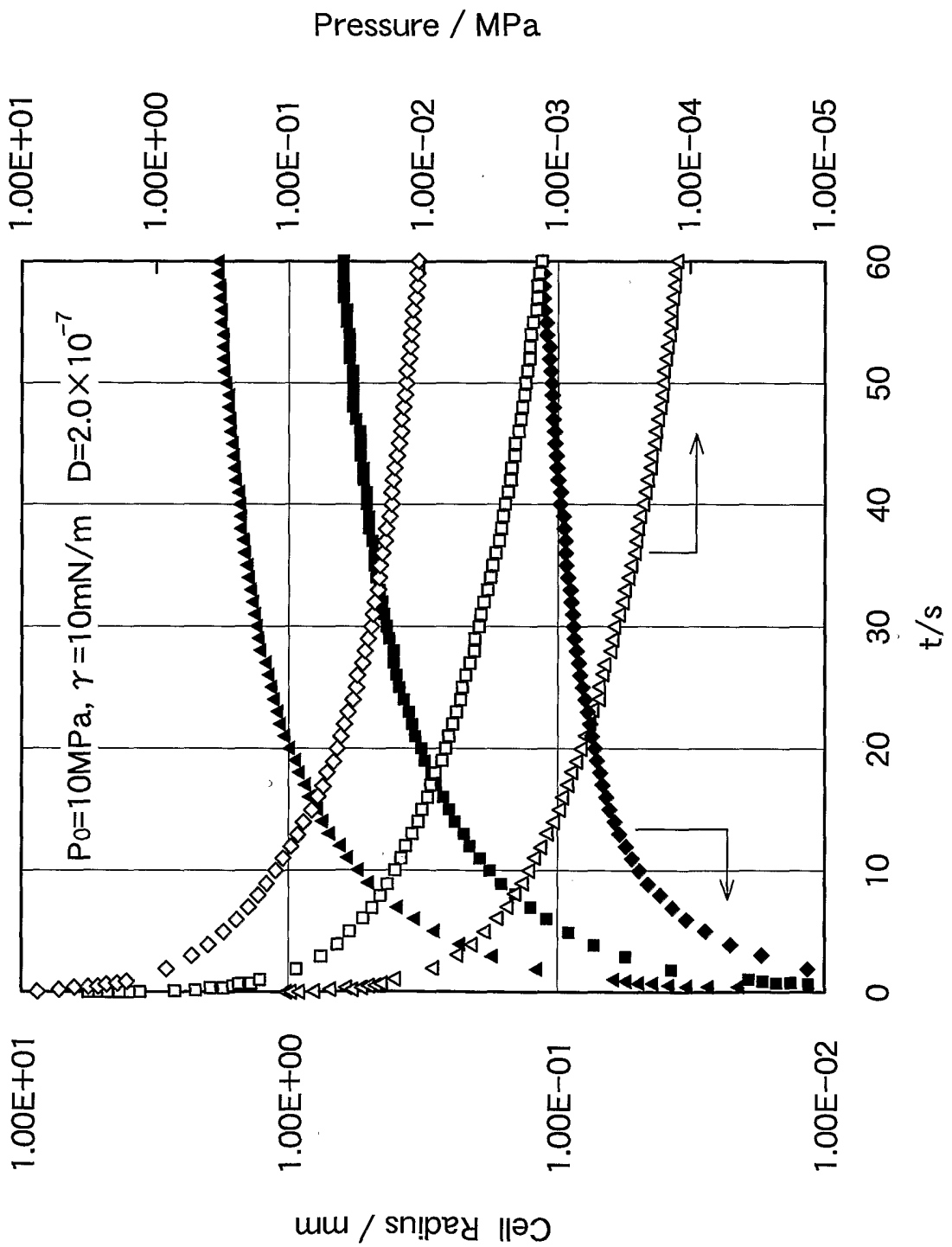

Pressure / MPa
1.00E+01
1.00E+00
1.00E-01
1.00E-02
1.00E-03
1.00E-04
1.00E-05
P0=10MPa, γ=10mN/m D=2.0×10-7
0
10
20
30
40
50
60
t/s
Cell Radius / mm
1.00E+01
1.00E+00
1.00E-01
1.00E-02

図4

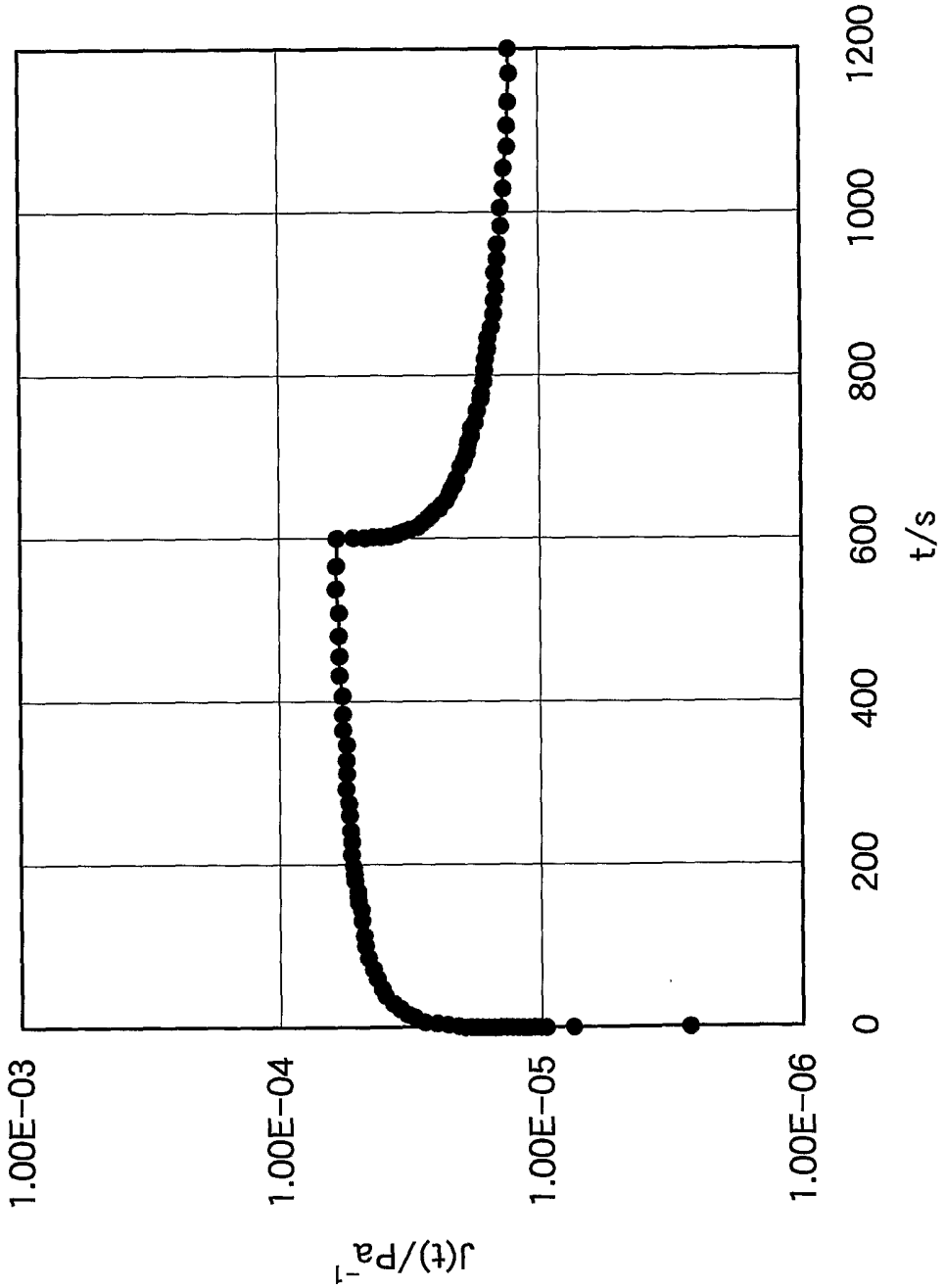

1.00E-03
1.00E-04
1.00E-05
1.00E-06
J(t)/Pa-1
0
200
400
600
800
1000
1200
t/s

図 5

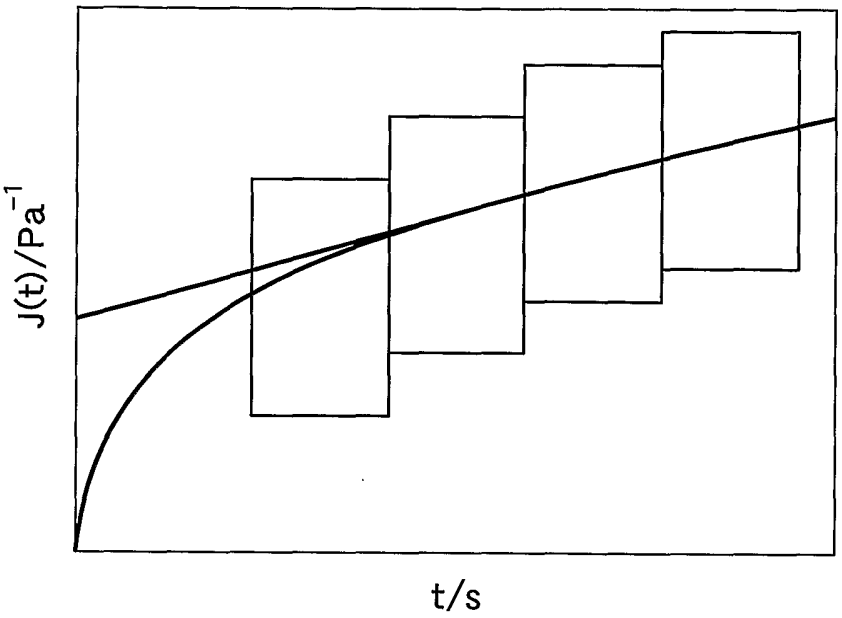


図 6

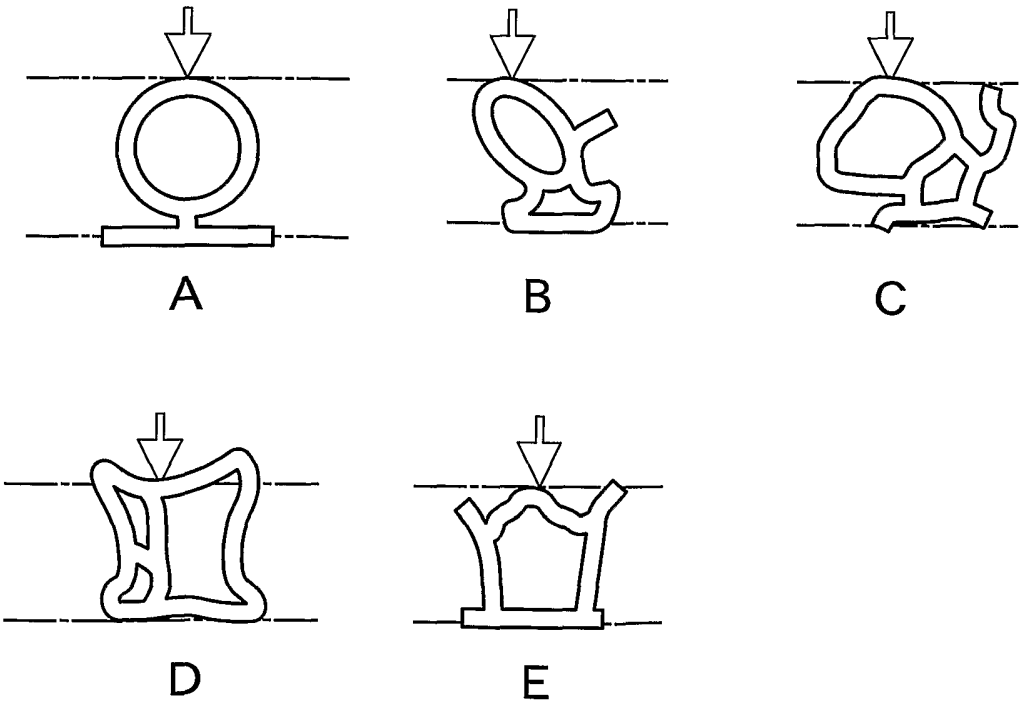
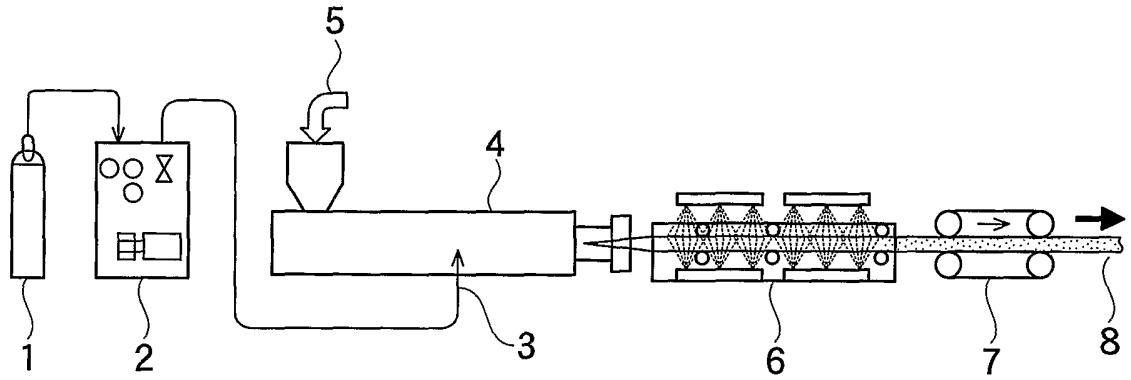


図 7

(a)



(b)

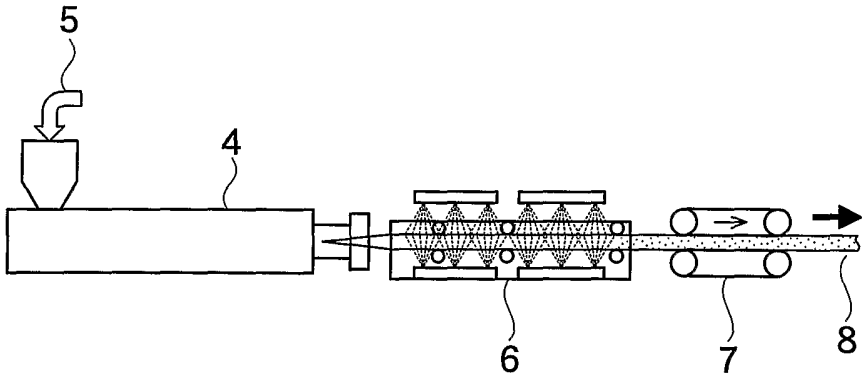
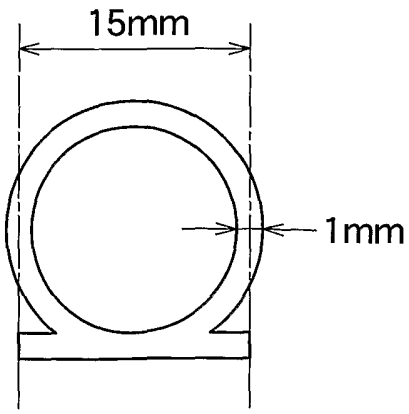


図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08J9/04

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)
Int.Cl[7] C08J9/04, C08L23/00-23/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-316538 A (Nitto Denko Corp.), 16 November, 2001 (16.11.01), Full text (Family: none)	1,3,13
A	JP 2001-31802 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 February, 2001 (06.02.01), Full text & WO 00/55251 A1 & EP 1088855 A	1-13
A	JP 2002-121309 A (Kyowa Leather Cloth Co., Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Full text (Family: none)	1-13

☒ 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 document 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 23 July, 2003 (23.07.03)	Date of mailing of the international search report 05 August, 2003 (05.08.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06681

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 2001-279027 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text (Family: none)	1-13
X	JP 2002-80627 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Full text (Family: none)	1,3,13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０６６８１

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｊ９／０４

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｊ９／０４，Ｃ０８Ｌ２３／００－２３／２６

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　　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００３年

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

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	ＪＰ　２００１－３１６５３８　Ａ（日東電工株式会社） ２００１．１１．１６，全文（ファミリーなし）	１，３，１３
A	ＪＰ　２００１－３１８０２　Ａ（三井化学株式会社） ２００１．０２．０６，全文　&WO 00/55251 A1 &EP 1088855 A	１－１３
A	ＪＰ　２００２－１２１３０９　Ａ（共和レザー株式会社） ２００２．０４．２３，全文（ファミリーなし）	１－１３

[x] 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　２３．０７．０３

国際調査報告の発送日　05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９５５３
内田　靖恵

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５５

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０６６８１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　２００１－２７９０２７　Ａ（三井化学株式会社） ２００１．１０．１０，全文（ファミリーなし）	１－１３
Ｘ	ＪＰ　２００２－８０６２７　Ａ（住友化学工業株式会社） ２００２．０３．１９，全文（ファミリーなし）	１，３，１３