

(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2005-194400

(P2005-194400A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 23/08	C 0 8 L 23/08	4 F 0 5 0
A 4 3 B 13/04	A 4 3 B 13/04 A	4 F 0 7 4
B 3 2 B 5/18	B 3 2 B 5/18	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/32	B 3 2 B 27/32 1 0 3	4 J 0 0 2
C 0 8 J 9/06	C 0 8 J 9/06 C E S	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-2472 (P2004-2472)	(71) 出願人	000005887
(22) 出願日	平成16年1月7日 (2004.1.7)		三井化学株式会社
			東京都港区東新橋一丁目5番2号
		(74) 代理人	100081994
			弁理士 鈴木 俊一郎
		(74) 代理人	100103218
			弁理士 牧村 浩次
		(72) 発明者	末田 公宣
			東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	山口 昌賢
			千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 発泡体、その発泡体用組成物およびその用途

(57) 【要約】

【解決手段】

密度が $0.880 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ 、MFR (190、2.16kg荷重) が $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、主融点ピークの位置が 110 以下のエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A)、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (B)、有機ペルオキシド (C) および発泡剤 (D) からなる組成物を熱処理して得られる発泡体、その発泡体用組成物、その発泡体を用いた積層体、およびその発泡体または積層体からなる履き物用部品。

【効果】

本発明によれば、高発泡倍率で肌荒れが無く、柔軟な感触で圧縮永久歪みが小さく、引裂強度特性、耐熱性に優れた発泡体、さらに、複雑な靴底形状に成形し得る賦形性を有した二次圧縮発泡体、およびその発泡体を用いた積層体を提供できる。特にエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) としてエチレン・1-ブテン共重合体を用いると、特に層間接着性がより優れた積層体を得られる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

密度が $0.880 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190、2.16kg荷重) が $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ であり、かつ、主融点ピークの位置が 110 以下であるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A)、
エチレン・酢酸ビニル共重合体 (B)、
有機ペルオキシド (C)、および
発泡剤 (D) からなる組成物を熱処理して得られることを特徴とする発泡体。

【請求項 2】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) が、
ASTM D 1238 に準拠して 190 、荷重 10 kg の条件で測定したメルトフローレート (MFR_{10}) と荷重 2.16 kg の条件で測定したメルトフローレート ($MFR_{2.16}$) との比 ($MFR_{10}/MFR_{2.16}$) が、下式
$$MFR_{10}/MFR_{2.16} \geq 5.63$$

の関係を満たすとともに、

分子量分布 (M_w/M_n)、メルトフローレートおよび前記メルトフローレート比が、
下式

$$M_w/M_n + 4.63 \leq MFR_{10}/MFR_{2.16} \leq 14 - 2.9 \log(MFR_{2.16})$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の発泡体。

【請求項 3】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) がエチレン・1-ブテン共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発泡体。

【請求項 4】

比重が $0.05 \sim 0.3$ であり、圧縮永久歪みが $30 \sim 80\%$ であり、引裂強度が $1.5 \sim 2.5 \text{ kg/cm}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の発泡体。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の発泡体を二次圧縮して得られた発泡体で、その比重が $0.1 \sim 0.4$ であり、圧縮永久歪みが $20 \sim 60\%$ であり、引裂強度が $2.0 \sim 4.0 \text{ kg/cm}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の発泡体。

【請求項 6】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた分子量分布 (M_w/M_n) が $1.5 \sim 3.0$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の発泡体。

【請求項 7】

密度が $0.880 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190、2.16kg荷重) が $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ であり、かつ、主融点ピークの位置が 110 以下であるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A)、
エチレン・酢酸ビニル共重合体 (B)、
有機ペルオキシド (C)、および
発泡剤 (D) を含有してなることを特徴とする発泡体用組成物。

【請求項 8】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) が、
ASTM D 1238 に準拠して 190 、荷重 10 kg の条件で測定したメルトフローレート (MFR_{10}) と荷重 2.16 kg の条件で測定したメルトフローレート ($MFR_{2.16}$) との比 ($MFR_{10}/MFR_{2.16}$) が、下式
$$MFR_{10}/MFR_{2.16} \geq 5.63$$

の関係を満たすとともに、

分子量分布 (M_w/M_n)、メルトフローレートおよび前記メルトフローレート比が、
下式

$$M_w/M_n + 4.63 \leq MFR_{10}/MFR_{2.16} \leq 14 - 2.9 \log(MFR_{2.16})$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項 7 に記載の発泡体用組成物。

【請求項 9】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 (A) がエチレン・1-ブテン共重合体であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の発泡体用組成物。

【請求項 10】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 (A) の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた分子量分布 (Mw/Mn) が 1.5 ~ 3.0 の範囲にあることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の発泡体用組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の発泡体からなる層と、
ポリオレフィン、ポリウレタン、ゴム、皮革および人工皮革からなる群から選ばれる少なくとも一種の素材からなる層と
を有することを特徴とする積層体。

10

【請求項 12】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の発泡体または請求項 11 に記載の積層体からなることを特徴とする履き物用部品。

【請求項 13】

前記履き物用部品が、ミッドソール、インナーソールまたはソールであることを特徴とする請求項 12 に記載の履き物用部品。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、軽量で、圧縮永久歪みが小さく、また賦形性に優れた発泡体（非架橋および架橋発泡体）、その発泡体用組成物およびその発泡体を用いた履き物用部品に関する。

【背景技術】

【0002】

履き物用部品たとえばスポーツシューズ等の靴底（主にミッドソール）には、樹脂の架橋発泡体が使用されているが、これは、軽量で、かつ長期間の使用による変形を抑え、苛酷な条件に耐え得る機械強度を有する材料が求められているためである。

【0003】

従来より様々な発泡体が工業的に広く製造、販売されている。発泡体の代表的な例として、加硫ゴムおよび軟質オレフィン系プラスチックの発泡体が挙げられる。

30

【0004】

しかしながら、従来の加硫ゴムは、柔軟性、弾性には優れているものの、これらの特性を得るために不可欠な加硫ないし架橋工程が複雑であり、コスト的にも高くなる。一方、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 (EVA)、低密度ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を発泡体成形に用いること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は、基本的に加硫ゴムに比べ耐熱性に劣るため、得られる発泡体の用途が大きく制限されたり、溶融時の張力が劣るため、脱泡し易く、発泡倍率が小さくなり、しかも脱泡による肌荒れが顕著に現れるという問題がある。また、EVA 単独では、酢酸ビニル含有量が多くなると引裂強度と接着性は向上するものの、耐摩耗性、表面硬さ、気泡の緻密さが低下するため、これらの物性等のバランスをとるのが難しく、しかも EVA 自身の比重が大きいため、必ずしも低比重の発泡体を得られないなどの問題がある。また、圧縮永久歪み特性も悪く、長期間の使用においては、靴底（ミッドソール）のへたりが大きな問題となっている。

40

【0005】

したがって、高発泡倍率で脱泡による肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ、引裂強度特性および耐熱性に優れるとともに、近年複雑化したスポーツシューズ等の靴底（ミッドソール）形状に成形し得る賦形性を有した発泡体（非架橋および架橋発泡体）、その発泡体用組成物、更にはその発泡体を用いた層間接着性に優れた

50

積層体、およびその発泡体または積層体を用いた履き物用部品の出現が望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、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、高発泡倍率すなわち軽量で脱泡による肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ、引裂強度特性および耐熱性に優れるとともに、近年複雑化したスポーツシューズ等の靴底（ミッドソール）形状に成形し得る賦形性を有した発泡体（非架橋および架橋発泡体）、その発泡体用組成物およびその発泡体を用いた層間接着性に優れた積層体を提供することを目的としている。

10

【0007】

また、本発明は、上記発泡体または積層体からなる履き物用部品たとえば靴底、靴のミッドソール、靴のインナーソール、サンダルを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る発泡体は、

密度が $0.880 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート（ASTM D 1238, 190、2.16kg荷重）が $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ であり、かつ、主融点ピークの位置が 110 以下であるエチレン・ α -オレフィン共重合体（A）、

エチレン・酢酸ビニル共重合体（B）、

有機ペルオキシド（C）、および

発泡剤（D）からなる組成物を熱処理して得られることを特徴としている。

20

【0009】

上記の、本発明に係る発泡体（非架橋および架橋発泡体）は、比重が $0.05 \sim 0.3$ であり、圧縮永久歪みが $30 \sim 80\%$ であり、引裂強度が $1.5 \sim 2.5 \text{ kg/cm}$ であることが好ましい。

【0010】

また、本発明に係る発泡体は、上記の発泡体をさらに圧縮成形して得られる二次圧縮発泡体であってもよい。この二次圧縮発泡体は、比重が $0.1 \sim 0.4$ であり、圧縮永久歪みが $20 \sim 60\%$ であり、引裂強度が $2.0 \sim 4.0 \text{ kg/cm}$ であることが好ましい。

30

【0011】

本発明に係る発泡体用組成物は、

密度が $0.880 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート（ASTM D 1238, 190、2.16kg荷重）が $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ であり、かつ、主融点ピークの位置が 110 以下であるエチレン・ α -オレフィン共重合体（A）、

エチレン・酢酸ビニル共重合体（B）、

有機ペルオキシド（C）、および

発泡剤（D）を含有してなることを特徴としている。

【0012】

本発明に係る発泡体および発泡体用組成物において、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）は、

40

ASTM D 1238に準拠して190、荷重10kgの条件で測定したメルトフローレート（ MFR_{10} ）と荷重2.16kgの条件で測定したメルトフローレート（ $MFR_{2.16}$ ）との比（ $MFR_{10} / MFR_{2.16}$ ）が、下式

$$MFR_{10} / MFR_{2.16} \geq 5.63$$

の関係を満たすとともに、

分子量分布（ Mw / Mn ）、メルトフローレートおよび前記メルトフローレート比が、下式

$$Mw / Mn + 4.63 - MFR_{10} / MFR_{2.16} \leq 1.4 - 2.9 \log(MFR_{2.16})$$

の関係を満たしていることが好ましい。

50

【 0 0 1 3 】

また、前記エチレン・ - オレフィン共重合体 (A) としては、エチレン・1-ブテン共重合体が特に好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る積層体は、

前記の、本発明に係る発泡体からなる層と、

ポリオレフィン、ポリウレタン、ゴム、皮革および人工皮革からなる群から選ばれる少なくとも一種の素材からなる層とを有することを特徴としている。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る履き物用物品は、前記の、本発明に係る発泡体または積層体からなることを特徴としている。

【 0 0 1 6 】

前記履き物用部品としては、たとえばミッドソール、インナーソールまたはソールなどが挙げられる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、高発泡倍率で脱泡による肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ、引裂強度特性および耐熱性に優れた発泡体 (非架橋および架橋発泡体) 、およびその発泡体を用いた積層体を提供することができる。

【 0 0 1 8 】

さらに、本発明によれば、脱泡による肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ、引裂強度特性および耐熱性に優れるとともに、近年複雑化したスポーツシューズ等の靴底 (ミッドソール) 形状に成形し得る賦形性を有した非架橋および架橋発泡体 (二次圧縮発泡体) 、およびその発泡体を用いた積層体を提供することができる。特にエチレン・ - オレフィン共重合体 (A) としてエチレン・1-ブテン共重合体を用いると、特に層間接着性がより優れた積層体を得られる。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る発泡体用組成物は、上記のような効果を有する、本発明に係る発泡体 (二次圧縮発泡体も含む) を提供することができる。

【 0 0 2 0 】

また、本発明によれば、上記非架橋もしくは架橋発泡体 (二次圧縮発泡体も含む) 、または上記積層体からなる履き物用部品たとえば靴底、靴のミッドソール、靴のインナーソール、サンダルを提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 1 】

以下、本発明に係る発泡体、その発泡体用組成物およびその用途について具体的に説明する。

【 0 0 2 2 】

発泡体

本発明に係る発泡体は、本発明に係る発泡体用組成物から形成されている。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る発泡体用組成物は、所定温度以上の熱により架橋発泡する未架橋未発泡の組成物であり、特定のエチレン・ - オレフィン共重合体 (A) 、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (B) 、有機ペルオキシド (C) および発泡剤 (D) からなる。

【 0 0 2 4 】

エチレン・ - オレフィン共重合体 (A)

本発明で用いられるエチレン・ - オレフィン共重合体 (A) は、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンとからなる非結晶性ないし低結晶性のランダム共重合体であり、その主融点ピークの位置は 110 以下、好ましくは 100 以下、さらに好ましく

10

20

30

40

50

は 95 以下である。また、密度 (ASTM D 1505) が $0.880 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.880 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.880 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$ であって、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 190、荷重 2.16kg) が $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体が望ましい。

【0025】

上記の「主融点ピーク」とは、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、試料をアルミパンに詰め、 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温し、 200°C で 5 分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で -40°C まで降温し、次いで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 150°C まで昇温した際の吸熱曲線に生ずる吸熱ピークのうち、最大のものをいう。複数の吸熱ピークが存在する場合には、各ピークの面積ではなく、 W (エネルギー/時間) の単位で表わされる縦軸の絶対値を比較し、その値が最大のものを、主融点ピークとする。

10

【0026】

また、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた分子量分布 (M_w/M_n) が $1.5 \sim 3.0$ 、好ましくは $1.8 \sim 2.5$ の範囲内にあることが望ましい。分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) を用いると、圧縮永久歪み性および賦形性に優れた発泡体 (非架橋および架橋発泡体) を調製することができる組成物が得られる。

【0027】

上記の分子量分布 (M_w/M_n) は、ミリポア社製 GPC-150C を用い、以下のようにして測定した。

20

【0028】

分離カラムは、TSK GNH HT であり、カラムサイズは直径 7.2 mm 、長さ 600 mm であり、カラム温度は 140°C とし、移動相には α -ジクロロベンゼン (和光純薬工業 (株) 製) および酸化防止剤として BHT (武田薬品工業 (株) 製) 0.025 重量% を用い、 1.0 mL/分 で移動させ、試料濃度は 0.1 重量% とし、試料注入量は 500 mL マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー (株) 製を用い、 $1000 < M_w < 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

30

【0029】

エチレンと共重合させる α -オレフィンは、炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンであり、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。これらのうちでも、炭素原子数 $3 \sim 10$ の α -オレフィンが好ましく、特に 1-ブテンが好ましい。これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは 2 種以上組み合わせ用いられる。

【0030】

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、エチレンから導かれる単位を $85 \sim 97$ モル%、さらに好ましくは $85 \sim 95$ モル% の量で、炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンから導かれる単位を $3 \sim 15$ モル%、さらに好ましくは $5 \sim 15$ モル% の量で含有していることが望ましい。

40

【0031】

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) の組成は、通常 10 mm の試料管中で約 200 mg のエチレン・ α -オレフィン共重合体を 1 mL のヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMR スペクトルを、測定温度 120°C 、測定周波数 25.05 MHz 、スペクトル幅 1500 Hz 、パルス繰返し時間 4.2 sec. 、パルス幅 $6 \mu\text{sec.}$ の条件下で測定して決定される。

【0032】

また、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、これらの単位の他に、本発明の目

50

的を損なわない範囲で、他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

【0033】

エチレン・ - オレフィン共重合体 (A) としては、具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが挙げられる。これらの内でも、エチレン・1-ブテンランダム共重合体が特に好ましく用いられる。これらの共重合体は、2種以上併用してもよい。

【0034】

本発明で用いられるエチレン・ - オレフィン共重合体 (A) は、X線回折法により測定される結晶化度が通常40%以下、好ましくは10~30%である。 10

【0035】

本発明で用いられるエチレン・ - オレフィン共重合体 (A) は、ASTM D 1238に準拠して190、荷重10kgの条件で測定したメルトフローレート (MFR₁₀) と荷重2.16kgの条件で測定したメルトフローレート (MFR_{2.16}) との比 (MFR₁₀ / MFR_{2.16}) が、下式

$$MFR_{10} / MFR_{2.16} \geq 5.63$$

の関係を満たし、かつ、分子量分布 (Mw / Mn)、メルトフローレートおよび前記メルトフローレート比が、下式

$$Mw / Mn + 4.63 \leq MFR_{10} / MFR_{2.16} \leq 14 - 2.9 \log(MFR_{2.16})$$

の関係を満たしていると、高発泡倍率すなわち低比重で、かつ、高弾性で圧縮永久歪み性および賦形性に優れる発泡体 (非架橋および架橋発泡体) を調製することができる組成物が得られる。 20

【0036】

上記のようなエチレン・ - オレフィン共重合体 (A) は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

【0037】

エチレン・ - オレフィン共重合体 (A) としては、溶液重合により得られるエチレン・ - オレフィン共重合体が望ましい。溶液重合法によれば、好適な融点を有するエチレン・ - オレフィン共重合体 (A) を容易に得ることができる。一方、気相重合法により調製されるエチレン・ - オレフィン共重合体は、融点ピークが複数になりやすい傾向があり、このため、一部の融点ピークが110以上の温度領域に生じてしまう虞がある。 30

【0038】

エチレン・酢酸ビニル共重合体 (B)

本発明で用いられるエチレン・酢酸ビニル共重合体 (B) の酢酸ビニル含有量は、10~30重量%、好ましくは15~30重量%、さらに好ましくは15~25重量%である。

【0039】

また、このエチレン・酢酸ビニル共重合体 (B) は、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 190、荷重2.16kg) が0.1~50g / 10分、好ましくは0.5~20g / 10分、さらに好ましくは0.5~10g / 10分である。 40

【0040】

エチレン・酢酸ビニル共重合体 (B) は、エチレン・ - オレフィン共重合体 (A) 100重量部に対して、0重量部を超え、1900重量部以下、好ましくは5~1900重量部の割合で用いられる。エチレン・酢酸ビニル共重合体 (B) を上記割合で用いると、引裂き強度特性に優れる架橋発泡体を提供することができるエラストマー組成物を得ることができる。

【0041】

有機ペルオキシド (C)

本発明で架橋剤として用いられる有機ペルオキシド(C)としては、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-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-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-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などが挙げられる。

【0042】

本発明においては、有機ペルオキシド(C)は、エチレン・ - オレフィン共重合体(A)とエチレン・酢酸ビニル共重合体(B)との合計量100重量部に対して、通常0.1~1.5重量部、好ましくは0.2~1.0重量部の割合で用いられる。有機ペルオキシド(C)を上記のような割合で用いると、適度な架橋構造を有する架橋発泡体を得ることができる。また、有機ペルオキシド(C)上記のような割合で用いると、より適度な架橋構造を有する架橋発泡体を得ることができる。

【0043】

発泡剤(D)

本発明で用いられる発泡剤(D)としては、具体的には、化学発泡剤、具体的には、アゾジカルボンアミド(ADCA)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレート、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチル-プロピオンアミジン]等のアゾ化合物；N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)等のニトロソ化合物；4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド等のヒドラジン誘導体；p-トルエンスルホニルセミカルバジド等のセミカルバジド化合物；トリヒドラジノトリアジンなどの有機系熱分解型発泡剤、さらには、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等の重炭酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩；亜硝酸アンモニウム等の亜硝酸塩、水素化合物などの無機系熱分解型発泡剤が挙げられる。中でも、アゾジカルボンアミド(ADCA)、炭酸水素ナトリウムが特に好ましい。

【0044】

また、本発明においては、物理発泡剤(発泡時に化学反応を必ずしも伴わない発泡剤)、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の各種脂肪族炭化水素類；ジクロルエタン、ジクロルメタン等の各種塩化炭化水素類；フロン等の各種フッ化塩化炭化水素類などの有機系物理発泡剤、さらに空気、二酸化炭素、窒素、水などの無機系物理発泡剤も発泡剤(D)として用いることができる。

【0045】

発泡剤(D)として化学発泡剤を用いる場合、化学発泡剤は、エチレン・ - オレフィン共重合体(A)100重量部に対して、通常3~20重量部、好ましくは5~15重量部の割合で用いられる。上記のような割合で発泡剤(D)を用いると、発泡倍率と独立気泡度の高い発泡成形体を得ることができる。発泡剤(D)の使用量は、架橋発泡体の発泡倍率を考慮して決定される。

【0046】

また、発泡剤(D)として物理発泡剤を用いる場合、物理発泡剤の添加量は、所望の発泡倍率に応じて、適宜決定される。

【0047】

本発明においては、必要に応じて、発泡剤(D)とともに発泡助剤を使用してもよい。発泡助剤は、発泡剤(D)の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの作用をする。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

このような発泡助剤としては、酸化亜鉛（ ZnO ）、ステアリン酸亜鉛、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸等の有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

組成物の調製

本発明に係る発泡体用組成物は、未架橋かつ未発泡状態の組成物であり、熔融状態であってもよいし、また、冷却固化したペレットまたはシートであってもよい。

【 0 0 5 0 】

本発明に係る組成物のペレットは、たとえば上記のようなエチレン・ - オレフィン共重合体（A）、エチレン・酢酸ビニル共重合体（B）、有機ペルオキシド（C）および発泡剤（D）を上述した割合でヘンシェルミキサ等で混合し、バンバリミキサー、押出機等の混練機で発泡剤（D）および有機ペルオキシド（C）が分解しない温度にて熔融可塑化し、均一に混合分散させて造粒機により調製することができる。

【 0 0 5 1 】

この組成物中に、上記諸成分の他に、必要に応じて、架橋助剤、フィラー、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、塩酸吸収剤、顔料などの各種添加剤を、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。

【 0 0 5 2 】

架橋助剤としては、具体的には、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（TAC）、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）が好ましい。また、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などが挙げられる。中でも、特に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）が好ましい。

【 0 0 5 3 】

また、本発明に係る組成物のシートは、たとえば上記のようにして得られた組成物のペレットを押出機あるいはカレンダー成形機を用いて調製することができる。あるいは組成物の諸成分をブラベンダーなどで混練した後、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、または押出機を用いて混練した後Tダイまたは環状ダイを通してシート化する方法などにより、未架橋かつ未発泡状態の発泡性シートを調製することができる。

【 0 0 5 4 】

発泡体

本発明に係る発泡体は、上記のような、本発明に係る組成物を発泡または架橋発泡、通常は $130 \sim 200$ 、 $30 \sim 300 \text{ kgf/cm}^2$ 、 $10 \sim 90$ 分の条件下で発泡または架橋発泡することにより得られる。ただし、（架橋）発泡時間については、金型の厚さに依存するため、この範囲を超えて、適宜増減され得る。

【 0 0 5 5 】

この発泡体は、比重（JIS K7222）が $0.05 \sim 0.3$ であり、圧縮永久歪み（JIS K6301）が $30 \sim 80\%$ であり、引裂強度（BS5131-2.6）が $1.5 \sim 2.5 \text{ kg/cm}$ である。

【 0 0 5 6 】

また、本発明に係る発泡体は、上記条件下で発泡または架橋発泡された成型体を、 $130 \sim 200$ 、 $30 \sim 300 \text{ kgf/cm}^2$ 、 $5 \sim 60$ 分、圧縮比 $1.1 \sim 3$ 、好ましくは $1.3 \sim 2$ の条件下で圧縮成形して得られる二次発泡体であってもよい。

【 0 0 5 7 】

この二次発泡体は、比重（JIS K7222）が 0.1 ~ 0.4 であり、圧縮永久歪み（JIS K 6301）が 20 ~ 60 % であり、引裂強度（BS5131-2.6）が 2.0 ~ 4.0 kg / cm である。さらに、表面硬度（アスカ-C 硬度；JIS K7312-1996 附属書 2 記載の「スプリング硬さ試験タイプ C 試験方法」）が 20 ~ 80 であり、引張強度（JIS K6301）が 1.5 ~ 4.0 MPa であることも好ましい。

【 0 0 5 8 】

このような物性を有する、本発明に係る発泡体、特に架橋発泡体は、高発泡倍率で肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、引裂強度が高く、耐熱性に優れ、反撥弾性が高い特性を有するとともに、賦形性にも優れる。

10

【 0 0 5 9 】

これらの発泡体が架橋発泡体である場合には、ゲル分率が 70 % 以上、好ましくは 70 ~ 90 % であることが望ましい。なお、ゲル分率（ゲル含量；キシレン不溶解分）は、次のようにして測定される。

【 0 0 6 0 】

架橋発泡体の試料を秤量して細かく裁断し、次いで得られた細片を、密閉容器中にキシレンと共に入れ、3 時間還流させた。

【 0 0 6 1 】

次に、この試料をろ紙上に取り出し、絶乾させた。この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外のキシレン不溶性成分（たとえばフィラー、充填剤、顔料等）の重量を減じた値を、

20

【 0 0 6 2 】

一方、試料の重量からポリマー成分以外のキシレン可溶性成分（たとえば安定剤等）の重量およびポリマー成分以外のキシレン不溶性成分（たとえばフィラー、充填剤、顔料等）の重量を減じた値を、「補正された初期重量（X）」とする。

【 0 0 6 3 】

ここに、ゲル含量（キシレン不溶解分）は、次式により求められる。

【 0 0 6 4 】

ゲル含量 [重量 %] = [補正された最終重量（Y）] ÷ [補正された初期重量（X）] × 100

30

発泡体の調製

本発明に係る発泡体（非架橋または架橋発泡体）は、たとえば以下のような方法により調製することができる。

【 0 0 6 5 】

上記方法によってシート化された組成物は、130 ~ 200 に保持された金型に、金型の容積に対して 1.0 ~ 1.2 の範囲に裁断して、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、一次発泡体（非架橋または架橋発泡体）を作製する。

【 0 0 6 6 】

上記（架橋）発泡用金型は、その形状は特に制限はされないが、通常シートが得られるような形状を有している金型が用いられる。この金型は、溶融樹脂および発泡剤分解時に発生するガスが抜けないように、完全に密閉された構造とする必要がある。また、型枠としては、内面にテーパーが付いている型枠が樹脂の離型性の面から好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

上記方法により得られた一次発泡体を、圧縮成形により所定の形状の付与を行なう。このときの圧縮成形条件は、金型温度が 130 ~ 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。

【 0 0 6 8 】

積層体

本発明に係る積層体は、上記した、本発明に係る発泡体（非架橋または架橋発泡体）が

50

らなる層と、ポリオレフィン、ポリウレタン、ゴム、皮革および人工皮革からなる群から選ばれる少なくとも一種の素材からなる層とを有する積層体である。本発明に係る積層体は、本発明に係る発泡体からなる層を有するため、層間接着性に優れる。

【0069】

上記のポリオレフィン、ポリウレタン、ゴム、皮革および人工皮革は、特に制限はなく、従来公知のポリオレフィン、ポリウレタン、ゴム、皮革、人工皮革を用いることができる。

【0070】

このような積層体は、特に履き物ないし履き物用部品の用途に好適である。

【0071】

本発明に係る発泡体を用いた積層体は、発泡体を形成する組成物中におけるエチレン・オレフィン共重合体(A)とエチレン・酢酸ビニル共重合体(B)との含有量比 $[(A)/(B)]$ が大きくなるに従って、層間接着性が向上し、反発弾性が低下する傾向があり、逆に、この含有量比が小さくなるに従って、層間接着性が低下し、反発弾性が大きくなる傾向がある。したがって、積層体の用途およびそのグレード等に応じて、上記含有量比を適宜決定することになる。

【0072】

履き物用部品

本発明に係る履き物用部品は、上記のような、本発明に係る発泡体または積層体からなる。

【0073】

履き物用部品としては、たとえば靴底、靴のミッドソール、インナーソール、ソール、サンダルなどが挙げられる。

[実施例]

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【0074】

なお、実施例および比較例で得られた発泡体について、比重、アスカーC硬度、引張強度、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪みおよび賦形性を下記の方法に従って測定ないし評価した。また、柔軟な感触は、下記の方法に従って評価した。さらに、発泡体とポリウレタン合皮シートとからなる積層体の接着強度を下記の方法に従って測定した。

(1) 比重

スキンが形成されていない(スキンoffと略す)発泡体の比重は、ミラージュ貿易(株)製の電子比重計(品番 MD-200S)を用いて測定した。

(2) アスカーC硬度

スキンが形成されている(スキンonと略す)発泡体の硬度を、JIS K7312-1996 附属書2記載の「スプリング硬さ試験タイプC試験方法」に従って求めた。

(3) 引張強度

JIS K6301に従って、測定温度23、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行い、架橋発泡体シートの破断時の引張強度を測定した。

(4) 引裂強度

BS5131-2.6に従って、引裂速度100mm/分の条件で引裂試験を行ない、引裂強度を求めた。

(5) 反発弾性

反発弾性は、JIS K6255に従って、測定した。

(6) 圧縮永久歪み

JIS K6301に従って、50×6時間、圧縮量50%の条件で圧縮し、歪み開放30分後の厚みを測定し、圧縮永久歪み量を求めた。

(7) 発泡の均一性

発泡体を切断し、その切断面の状態を肉眼で観察した。その状態を次の4段階により判

10

20

30

40

50

断し発泡の均一性を評価した。

【0075】

< 4段階評価 >

：セル（気泡）が小さく、その形も均一

：セルがやや大きい、その形は均一

：セルの大きさと形とが共にやや不均一

×：セルが大きく、その形も不均一

（8）賦形性

二次圧縮金型のサイド面に、図1に示すような型を彫り、その賦形性についての評価を行なった。その評価は、たとえば深さ2mm、幅2mmのところまで賦形が良好であったならば、t2-w2で表わすものとする。

10

（9）積層体の接着強度

< 二次架橋発泡体の処理 >

先ず、二次架橋発泡体表面を、界面活性剤を使用して水洗し、室温で1時間乾燥させた。

。

【0076】

次に、この二次架橋発泡体を、メチルシクロヘキサン中に3分間浸漬させ、その後60のオープン中で3分間乾燥させた。

【0077】

続いて、UV硬化型プライマー〔大東樹脂（株）製、GE258H1〕を薄く刷毛塗りし、60のオープン中で3分間乾燥させた後、80W/cmの高圧水銀灯3灯を通過方向に垂直に設置した照射装置〔日本電池（株）製、EPSH-600-3S型、UV照射装置〕を用い、光源下15cmの位置において、コンベアスピードを10m/分の速度で移動させUV光を照射させた。

20

【0078】

その後、補助プライマー〔大東樹脂（株）製のプライマーGE6001Lに、硬化剤GE366Sを5重量%添加したもの〕を薄く刷毛塗りし、60のオープン中で3分間乾燥させた。

【0079】

続いて、接着剤〔大東樹脂（株）製の接着剤98Hに、硬化剤GE348を4重量%添加したもの〕を薄く刷毛塗りし、60のオープン中で5分間乾燥させた。

30

【0080】

最後に上記接着剤を塗布した二次架橋発泡体と、以下の処理を施したポリウレタン（PU）合皮シートを貼り合せ、20kg/cm²で10秒間圧着した。

< PU合皮シートの処理 >

PU合皮シートの表面をメチルエチルケトンを用いて洗浄し、室温で1時間乾燥させた。

。

【0081】

次に、補助プライマー〔大東樹脂（株）製のプライマーGE6001Lに、硬化剤GE366Sを5重量%添加したもの〕を薄く刷毛塗りし、60のオープン中で3分間乾燥させた。

40

【0082】

続いて、接着剤〔大東樹脂（株）製の接着剤98Hに、硬化剤GE348を4重量%添加したもの〕を薄く刷毛塗りし、60のオープン中で5分間乾燥させた。

< 剥離試験 >

上記圧着シートの24時間後の接着強度を、以下の要領で評価した。

【0083】

すなわち、圧着シートを1cm幅に裁断し、その端部を剥離した後、端部を200mm/分の速度で180°方向に引張り、接着強度を測定した。また、そのときの剥離状態を肉眼で観察した。

50

【 0 0 8 4 】

[製造例 1]

(触媒溶液の調製)

トリフェニルカルベニウム (テトラキスペンタフルオロフェニル) ボレートを 1 8 . 4 m g 採り、トルエンを 5 m l 加えて溶解させ、濃度が 0 . 0 0 4 ミリモル / m l のトルエン溶液を調製した。また、[ジメチル (t - ブチルアミド) (テトラメチル - 5 - シクロペンタジエニル) シラン] チタンジクロライドを 1 . 8 m g 採り、トルエンを 5 m l 加えて溶解させ、濃度が 0 . 0 0 1 ミリモル / m l のトルエン溶液を調製した。

【 0 0 8 5 】

重合時においては、トリフェニルカルベニウム (テトラキスペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液を 0 . 3 8 m l、[ジメチル (t - ブチルアミド) (テトラメチル - 5 - シクロペンタジエニル) シラン] チタンジクロライドのトルエン溶液を 0 . 3 8 m l 採り、さらに希釈用のトルエンを 4 . 2 4 m l 加えて、トリフェニルカルベニウム (テトラキスペンタフルオロフェニル) ボレートが B 換算で 0 . 0 0 2 ミリモル / リットルに、[ジメチル (t - ブチルアミド) (テトラメチル - 5 - シクロペンタジエニル) シラン] チタンジクロライドが T i 換算で 0 . 0 0 0 5 ミリモル / リットルとなるトルエン溶液を 5 m l 調製し、このトルエン溶液を触媒溶液とした。

10

(エチレン・1-ブテン共重合体 (A - 1) の調製)

充分窒素置換した容量 1 . 5 リットルの攪拌翼付き S U S 製オートクレーブに、2 3 でヘプタン 7 5 0 m l を装入した。このオートクレーブに、攪拌翼を回し、かつ氷冷しながら 1-ブテン 8 g、水素 2 5 0 m l を装入した。

20

【 0 0 8 6 】

次に、このオートクレーブを 1 0 0 まで加熱し、さらに、全圧が $6 \text{ kg} / \text{cm}^2$ となるように、エチレンで加圧した。オートクレーブの内圧が $6 \text{ kg} / \text{cm}^2$ になったところで、トリイソブチルアルミニウム (T I B A) の 1 . 0 ミリモル / m l ヘキサン溶液 1 . 0 m l を窒素で圧入した。続いて、上記触媒溶液 5 m l を、窒素でオートクレーブに圧入しエチレンと 1-ブテンとの重合を開始した。その後 5 分間、オートクレーブを内温 1 0 0 になるように温度調整し、かつ圧力が $6 \text{ kg} / \text{cm}^2$ となるように直接的にエチレンの供給を行なった。重合を開始してから 5 分後、オートクレーブにポンプでメタノール 5 m l を装入し重合を停止させ、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。得られた反応溶液に 3 リットルのメタノールを攪拌しながら注いだ。得られた溶媒を含む重合体を 1 3 0 、1 3 時間、6 0 0 T o r r で乾燥して 1 0 g のエチレン・1-ブテン共重合体 (A - 1) を得た。

30

【 0 0 8 7 】

得られたエチレン・1-ブテン共重合体 (A - 1) は、エチレン含量が 9 1 モル %、1-ブテン含量が 9 モル % であり、密度 (ASTM D1505) が $0 . 8 9 3 \text{ g} / \text{cm}^3$ であり、メルトフローレート (ASTM D 1238 , 190 、荷重 2.16kg) が 3 . 8 g / 1 0 分であり、メルトフローレート (ASTM D 1238 , 190 、荷重 10kg) が 3 1 g / 1 0 分であり、G P C により求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 2 . 0 であり、 $MFR_{10} / MFR_{2.16}$ が 8 . 2 であり、D S C により求めた吸熱曲線における融点ピークの温度は 8 2 であった。これ以外の吸熱ピークは観測されず、従って主融点ピークの位置は 8 2 である。

40

【 0 0 8 8 】

[製造例 2]

(エチレン・1-ブテン共重合体 (A - 2) の調製)

製造例 1 において、1-ブテンの仕込量を 6 g に、水素の仕込量を 1 5 0 m l に変えた以外は、実施例 1 と同様に行ない、1 2 g のエチレン・1-ブテン共重合体 (A - 2) を得た。

【 0 0 8 9 】

得られたエチレン・1-ブテン共重合体 (A - 2) は、エチレン含量が 9 4 モル %、1-ブテン含量が 6 モル % であり、密度 (ASTM D1505) が $0 . 9 0 5 \text{ g} / \text{cm}^3$ であり、メルトフ

50

ローレート (ASTM D 1238, 190、荷重 2.16kg) が 1.2 g / 10 分であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190、荷重 10kg) が 11.5 g / 10 分であり、GPC により求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 2.0 であり、 $MFR_{10} / MFR_{2.16}$ が 9.6 であり、DSC により求めた吸熱曲線における融点ピークの温度は 94 であった。これ以外の吸熱ピークは観測されず、従って主融点ピーク的位置は 94 である。

【0090】

[製造例 3]

(エチレン・1-ブテン共重合体 (A-3) の調製)

製造例 1 において、1-ブテンの仕込量を 10 g に、水素の仕込量を 100 ml に変えた以外は、実施例 1 と同様に行ない、10 g のエチレン・1-ブテン共重合体 (A-3) を得た。

10

【0091】

得られたエチレン・1-ブテン共重合体 (A-3) は、エチレン含量が 89 モル%、1-ブテン含量が 11 モル%であり、密度 (ASTM D1505) が 0.885 g / cm³ であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190、荷重 2.16kg) が 0.5 g / 10 分であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190、荷重 10kg) が 5.0 g / 10 分であり、GPC により求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 2.1 であり、 $MFR_{10} / MFR_{2.16}$ が 10 であり、DSC により求めた吸熱曲線における融点ピークの温度は 66 であった。これ以外の吸熱ピークは観測されず、従って主融点ピーク的位置は 66 である。

【0092】

20

[製造例 4]

(触媒の調製)

250 で 10 時間乾燥したシリカ 10 kg を 154 リットルのトルエンで懸濁状にした後、0 まで冷却した。その後、メチルアミノオキサンのトルエン溶液 (Al 濃度 1.33 モル / リットル) 57.5 リットルを 1 時間で滴下した。この際、系内の温度を 0 に保った。引き続き、0 で 30 分間シリカとメチルアミノオキサンとを反応させ、次いで 1.5 時間かけて 95 まで昇温させ、その温度で 20 時間反応させた。その後、60 まで降温させ上澄み液をデカンテーション法により除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで 2 回洗浄した後、トルエン 100 リットルで再懸濁化した。この系内へ、ビス (1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (Zr 濃度 27.0 ミリモル / リットル) 16.8 リットルを 80 で 30 分間かけて滴下し、さらに 80 で 2 時間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで 2 回洗浄することにより、1 g 当たり 3.5 mg のジルコニウムを含有する固体触媒を得た。

30

(予備重合触媒の調製)

1.5 モルのトリイソブチルアルミニウムを含有する 87 リットルのヘキサンに、上記固体触媒 870 g および 1-ヘキセン 260 g を加え、35 で 5 時間エチレンの予備重合を行なうことにより、固体触媒 1 g 当たり 10 g のポリエチレンが予備重合された予備重合触媒を得た。

(共重合)

40

連続式流動床気相重合装置を用い、全圧 18 kg / cm² - G、重合温度 75 でエチレンと 1-ヘキセンとの共重合を行なった。上記予備重合触媒をジルコニウム原子換算で 0.15 ミリモル / 時間、トリイソブチルアルミニウムを 10 ミリモル / 時間の割合で連続的に供給し、重合の間、一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した (ガス組成; 1-ヘキセン / エチレン = 0.034、水素 / エチレン = 1.7 × 10⁻⁴、エチレン濃度 = 20%)。

【0093】

上記のようにして得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体 (A-4) の収量は、5.8 kg / 時間であった。

【0094】

50

得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体(A-4)は、エチレン含量が94モル%、1-ヘキセン含量が6モル%であり、密度(ASTM D1505)が 0.903 g/cm^3 であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190、荷重2.16kg)が 0.8 g/10分 であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190、荷重10kg)が 4.4 g/10分 であり、GPCにより求めた分子量分布(M_w/M_n)が2.1であり、 $MFR_{10}/MFR_{2.16}$ が5.5であり、DSCにより求めた吸熱曲線における融点ピークの温度は85、113、120であった。このうち、最大のピークは120であり、主融点ピーク的位置は120である。

【実施例1】

【0095】

製造例1で得られたエチレン・1-ブテン共重合体(A-1)40重量部、酢酸ビニル含量が21重量%、密度(ASTM D 1505)が 0.94 g/cm^3 、MFR(ASTM D 1238, 190、2.16kg荷重)が 2.4 g/10分 であるエチレン・酢酸ビニル共重合体60重量部、酸化亜鉛3重量部、ジクミルペルオキシド(DCP)0.7重量部、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)[商品名 M-60(TAIC含有量60%)、日本化成(株)製]0.09重量部(TAIC含量として)、アゾジカルボンアミド4.0重量部、ステアリン酸1.0重量部、酸化チタン3.0重量部からなる混合物を、ラボプラストミル[100MR2型、(株)東洋精機製作所製]で、設定温度110で5分間混練した後、シート状に成形した。ラボプラストミル混練時における樹脂組成物の最高温度を測定した。この結果を第1表に示す。

【0096】

次いで、得られたシートをプレス金型に充填し、 150 kg/cm^2 、155、30分の条件で、加圧、加熱し、一次架橋発泡体を得た。このプレス金型のサイズは、厚み15mm、縦150mm、横200mmであった。

【0097】

次いで、この一次架橋発泡体を、 150 kg/cm^2 、155、圧縮比150%の条件で10分間圧縮成形を行い、直ちに20で10分間冷却して二次架橋発泡体を得た。得られた二次架橋発泡体のサイズは、厚み15mm、縦160mm、250mmであった。

【0098】

この一次架橋発泡体の比重、引裂強度、圧縮永久歪み、発泡の均一性、さらに二次架橋発泡体の比重、アスカ-C硬度、引張強度、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪み、賦形性、発泡の均一性を上記方法に従って測定した。また、積層体における接着強度、剥離状態を上記方法に従って測定した。その結果を第1表に示す。

【実施例2】

【0099】

実施例1において、エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)40重量部の代わりに、製造例2で得られたエチレン・1-ブテン共重合体(A-2)40重量部、アゾジカルボンアミド4.0重量部の代わりに、アゾジカルボンアミド4.1重量部とした以外は、実施例1と同様にして、一次架橋発泡体、さらに二次架橋発泡体を調製した。

【0100】

ラボプラストミル混練時における樹脂組成物の最高温度を測定した。この結果を第1表に示す。また、混練時間に対するトルクの変化を第2表に示す。第2表から、混練開始から60秒経過後は、実施例2のトルクは、後述する比較例1のトルクより常に小であった。実施例2の混練性が、比較例1の混練性より優れていることが判る。

【0101】

この一次架橋発泡体の比重、引裂強度、圧縮永久歪み、発泡の均一性、さらに二次架橋発泡体の比重、アスカ-C硬度、引張強度、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪み、賦形性、発泡の均一性を上記方法に従って測定した。また、積層体における接着強度、剥離状態を上記方法に従って測定した。その結果を第1表に示す。

10

20

30

40

50

【実施例 3】

【0102】

実施例 1 において、エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)40重量部の代わりに、エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)20重量部および製造例 3 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体(A-3)20重量部、アゾジカルボンアミド4.0重量部の代わりに、アゾジカルボンアミド4.2重量部とした以外は、実施例 1 と同様にして、一次架橋発泡体、さらに二次架橋発泡体を調製した。ラボプラストミル混練時における樹脂組成物の最高温度を測定した。この結果を第 1 表に示す。

【0103】

この一次架橋発泡体の比重、引裂強度、圧縮永久歪み、発泡の均一性、さらに二次架橋発泡体の比重、アスカ-C 硬度、引張強度、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪み、賦形性、発泡の均一性を上記方法に従って測定した。また、積層体における接着強度、剥離状態を上記方法に従って測定した。その結果を第 1 表に示す。

10

【実施例 4】

【0104】

実施例 1 において、エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)40重量部の代わりに、エチレン・1-ヘキセン共重合体(A-4)40重量部、アゾジカルボンアミド4.0重量部の代わりに、アゾジカルボンアミド4.4重量部とした以外は、実施例 1 と同様にして、一次架橋発泡体、さらに二次架橋発泡体を調製した。ラボプラストミル混練時における樹脂組成物の最高温度を測定した。この結果を第 1 表に示す。

20

【0105】

この一次架橋発泡体の比重、引裂強度、圧縮永久歪み、発泡の均一性、さらに二次架橋発泡体の比重、アスカ-C 硬度、引張強度、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪み、賦形性、発泡の均一性を上記方法に従って測定した。また、積層体における接着強度、剥離状態を上記方法に従って測定した。その結果を第 1 表に示す。

[比較例 1]

実施例 1 において、エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)40重量部の代わりに、製造例 4 で得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体(A-4)40重量部、アゾジカルボンアミド4.0重量部の代わりに、アゾジカルボンアミド4.2重量部とした以外は、実施例 1 と同様にして、一次架橋発泡体、さらに二次架橋発泡体を調製した。ラボプラストミル混練時における樹脂組成物の最高温度を測定した。この結果を第 1 表に示す。また、組成物の混練時間に対するトルクの変化を第 2 表に示す。

30

【0106】

この一次架橋発泡体の比重、引裂強度、圧縮永久歪み、発泡の均一性、さらに二次架橋発泡体の比重、アスカ-C 硬度、引張強度、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪み、賦形性、発泡の均一性を上記方法に従って測定した。また、積層体における接着強度、剥離状態を上記方法に従って測定した。その結果を第 1 表に示す。

[比較例 2]

実施例 1 において、エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)40重量部およびエチレン・酢酸ビニル共重合体60重量部の代わりに、エチレン・酢酸ビニル共重合体100重量部、アゾジカルボンアミド4.0重量部の代わりに、アゾジカルボンアミド4.1重量部とした以外は、実施例 1 と同様にして、一次架橋発泡体、さらに二次架橋発泡体を調製した。ラボプラストミル混練時における樹脂組成物の最高温度を測定した。この結果を第 1 表に示す。

40

【0107】

この一次架橋発泡体の比重、引裂強度、圧縮永久歪み、発泡の均一性、さらに二次架橋発泡体の比重、アスカ-C 硬度、引張強度、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪み、賦形性、発泡の均一性を上記方法に従って測定した。また、積層体における接着強度、剥離状態を上記方法に従って測定した。その結果を第 1 表に示す。

[比較例 3]

50

比較例 2 において、エチレン・酢酸ビニル共重合体 100 重量部の代わりに、エチレン・1-ブテン共重合体 (A-2) 100 重量部、アゾジカルボンアミド 4.1 重量部の代わりに、アゾジカルボンアミド 4.2 重量部とした以外は、比較例 2 と同様に、一次架橋発泡体、さらに二次架橋発泡体を調製した。ラボプラストミル混練時における樹脂組成物の最高温度を測定した。この結果を第 1 表に示す。

【0108】

この一次架橋発泡体の比重、引裂強度、圧縮永久歪み、発泡の均一性、さらに二次架橋発泡体の比重、アスカー C 硬度、引張強度、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪み、賦形性、発泡の均一性を上記方法に従って測定した。また、積層体における接着強度、剥離状態を上記方法に従って測定した。その結果を第 1 表に示す。

【0109】

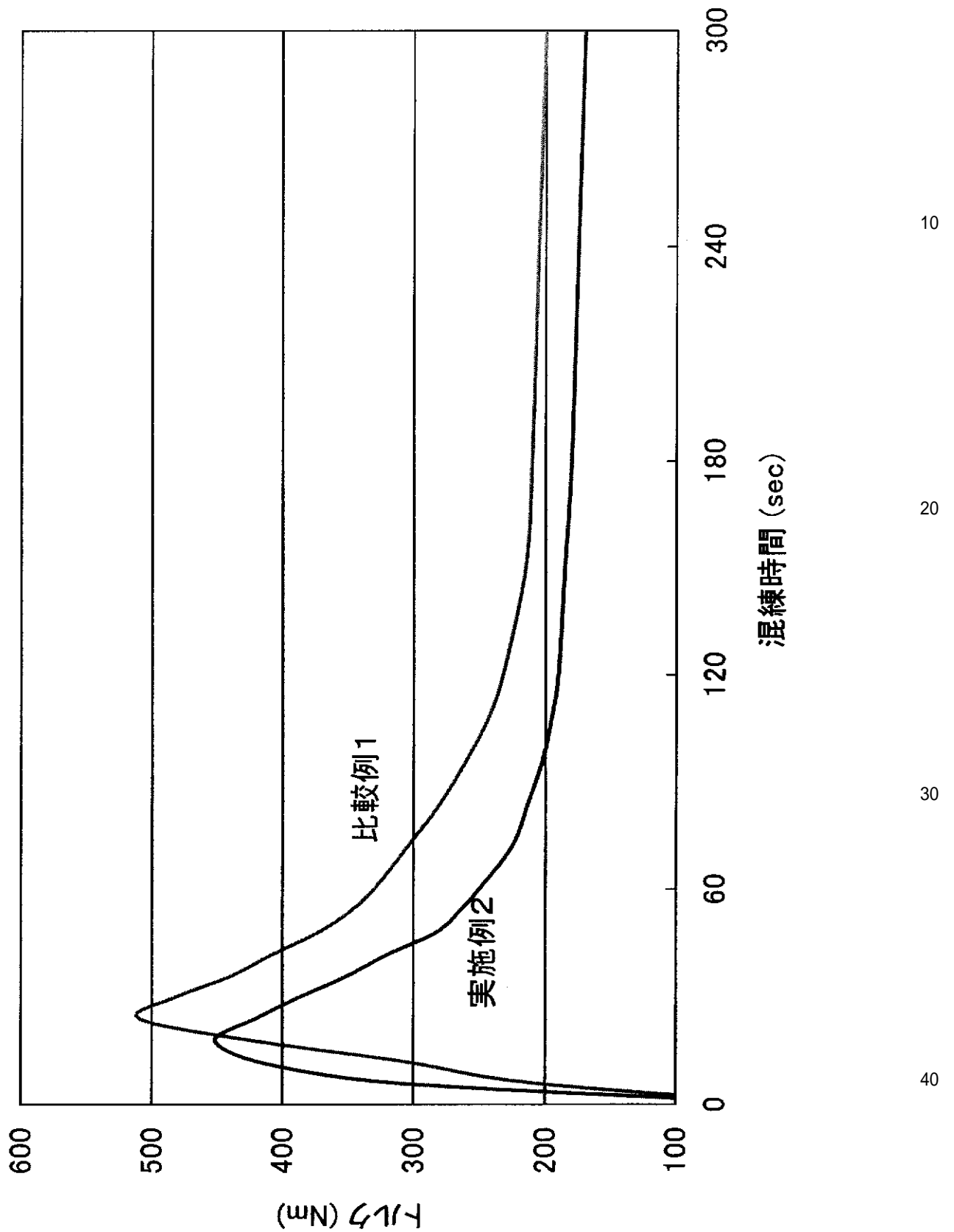
【表 1】

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
	エチレン・1-ブテン共重合体	エチレン・酢酸ビニル共重合体	エチレン・酢酸ビニル共重合体	エチレン・酢酸ビニル共重合体	エチレン・酢酸ビニル共重合体	エチレン・酢酸ビニル共重合体	エチレン・酢酸ビニル共重合体
1. 発泡体用組成物の組成 (重量部)							
エチレン・1-ブテン共重合体	40	40	20				
"				40			100
エチレン・酢酸ビニル共重合体	60	60	60	60	60	100	
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ジメチルペルオキシド	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
トリアリルイソシアヌレート	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
アゾジカルボンアミド	4.0	4.1	4.2	4.4	4.2	4.1	4.2
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酸化チタン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
2. 組成物の混練性							
混練時における組成物の最高温度	117	118	119	120	130	115	120
3. 一次架橋発泡体の物性							
比重	0.108	0.107	0.108	0.108	0.113	0.119	0.100
引裂強度	2.4	2.7	2.6	2.3	2.8	1.3	2.9
圧縮永久歪	74	71	74	75	70	86	69
発泡の均一性	○	○	○	○	○	△	◎
4. 二次架橋発泡体の物性							
比重	0.142	0.145	0.139	0.144	0.146	0.152	0.138
アスカー C 硬度	55	61	55	55	62	61	61
引張強度	2.3	2.6	2.5	2.5	2.7	1.7	2.8
引裂強度	3.0	3.2	3.1	3.0	3.2	1.9	3.4
反発弾性	54	47	59	62	46	47	45
圧縮永久歪	53	61	54	55	50	64	48
賦形性	t2-w2	t2-w2	t2-w2	t2-w2	t2-w3	t2-w1	t1-w1
発泡の均一性	○	○	○	○	○	△	◎
5. 積層体							
接着強度	34	34	35	35	29	33	21
剥離状態	発泡体の材料 破断	発泡体の材料 破断	発泡体の材料 破断	発泡体の材料 破断	部分的に界面 剥離 (*)	発泡体の材料 破断	半分程度が界面 剥離 (*)

*) 積層体の発泡体層と PU 合成皮シート層との界面から剥離した。

【0110】

【表 2】

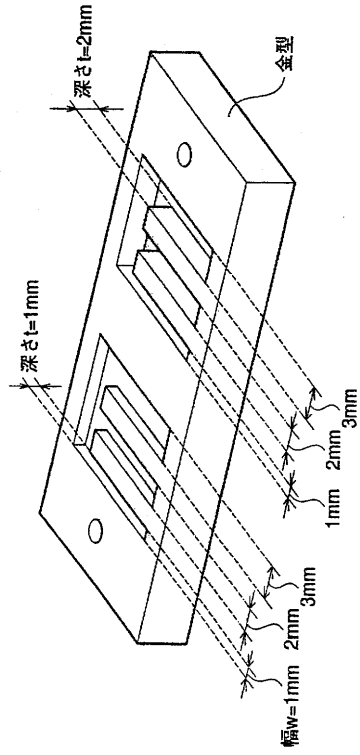


【図面の簡単な説明】

【0111】

【図 1】図 1 は、実施例および比較例における発泡体の賦形性の評価試験で使用したサイド面に彫り込みを入れた二次圧縮金型を説明するための模式斜視図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/14	C 0 8 K 5/14	

(72)発明者 河内 秀史
千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

(72)発明者 志波 英治
千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

(72)発明者 野田 公憲
千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

F ターム(参考) 4F050 AA01 AA11 BA02 BA38 BA55 HA58 HA63 HA73
4F074 AA17 AA22 AB01 AB03 AB05 BA03 BA04 BA05 BA13 BA15
BA16 BA18 BA20 BB02 CA24 CC04Y CC06X CC06Y DA45
4F100 AK03B AK04A AK04J AK09A AK09J AK51B AK62A AK65A AK68A AL01A
AL05A AN00B BA02 CA01A DJ01A GB74 JA04A JA06A JA07A JA13A
JK03A JL11 YY00A
4J002 BB05W BB06X EK036 EK046 EK066 EK086 FD150 FD320 GC00