

(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2005-29609

(P2005-29609A)

(43) 公開日 平成17年2月3日(2005.2.3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/08	CO8L 23/08	4F050
A43B 21/20	A43B 21/20	4F074
CO8J 9/06	CO8J 9/06 C E S	4J002
//(CO8L 23/08	CO8L 23/08	
CO8L 15:00 )	CO8L 15:00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-193491 (P2003-193491)	(71) 出願人	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成15年7月8日 (2003.7.8)	(72) 発明者	房前 博 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
		(72) 発明者	山田 春夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
		Fターム(参考)	4F050 BC07 HA58
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 艶消し効果が大きく、熱収縮、機械的強度に優れる樹脂組成物を提供。

【解決手段】 特定ジエン系重合体 2 ~ 50 重量部と酢酸ビニル 6 ~ 45 重量%のエチレン酢酸ビニルコポリマー 98 ~ 50 重量部からなる樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

官能基で変性された分子量 100,000 ~ 1,200,000 のジエン系重合体 2 ~ 50 重量部と酢酸ビニル含有量 6 ~ 45 重量%のエチレン酢酸ビニルコポリマー (EVA) 98 ~ 50 重量部からなる樹脂組成物。

## 【請求項 2】

ジエン系重合体のビニル芳香族結合量が、25 ~ 75 重量%である請求項 1 記載の樹脂組成物。

## 【請求項 3】

ジエン系重合体のビニル芳香族ブロック結合量が、18 重量%以下である請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 4】

ジエン系重合体が、含窒素化合物、含酸素化合物、含珪素化合物、含錫化合物から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物で変性された官能基変性ジエン系重合体である請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

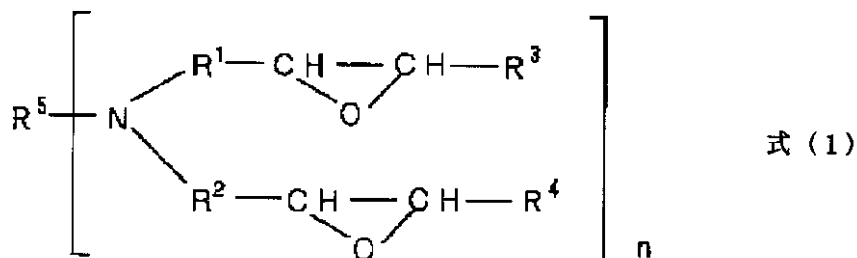
## 【請求項 5】

ジエン系重合体が、アミノ基、アミド基、イミノ基、エポキシ基、シラノール基、カルボキシル基のうち 1 種以上を有する化合物で変性された官能基変性ジエン系重合体である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

## 【請求項 6】

ジエン系重合体が、下記式 (1) で示されるエポキシ基含有化合物で変性された官能基変性ジエン系重合体である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物。

## 【化 1】



(ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基もしくはエーテル、または 3 級アミンを有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、水素、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基もしくはエーテル、または 3 級アミンを有する炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、R<sup>5</sup>は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基またはエーテル、3 級アミン、エポキシ、カルボニル、ハロゲンの内すくなくとも 1 種の基を有する炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、n は 1 ~ 6 である。)

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物からなる発泡弾性体。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物または請求項 7 に記載の発泡弾性体を使用した履物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、光沢を抑え艶消し効果が優れる樹脂組成物及びその発泡体と、該樹脂組成物を使用した履物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、靴用途などでの軽量発泡靴底は軽量化目的の発泡性、ゴム弾性、柔軟性、低温特性等の特徴を有するエチレン酢酸ビニルコポリマー（以下、EVAと略することもある）が多く使用されている。しかし、EVA発泡体は光沢度が大きいために好ましくない艶があり質感が乏しい。

この問題を解決するために、コンプレッションモールドで発泡シートを製造した後、型取りしているが材料のロス率が非常に大きい。またインジェクションモールドでの発泡成形は、ストーンウォッシュなどの艶消し処方が必要とされているが、材料のロスや環境対策など種々問題の解決が望まれている。

更に、発泡成形品の加熱収縮性などが大きく2次加硫の障害となっている。

10

## 【0003】

特許文献1にはEVAと水素添加アクリロニトリルブタジエンゴム（HNBR）からなる発泡組成物が記載されており、EVAの耐摩耗性とHNBRの硬度を改良することが開示されている。

特許文献2にはスチレン-ブタジエンブロック共重合体とEVA、またはスチレン-ブタジエンブロック共重合体とポリウレタン（PU）の発泡組成物が温度による硬度変化の小さいことが開示されている。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開2002-34601号公報

20

## 【特許文献2】

特開2001-340105号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は光沢度を抑え艶消し効果が極めて大きく、かつ熱収縮性や機械的強度が優れる樹脂組成物と、その樹脂組成物を使用した、優れた質感を有する履物を提供することを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を解決するために特定のジエン系重合体とEVAからなる樹脂組成物が、光沢度を抑え艶消し効果が極めて大きく、かつ熱収縮性や機械的強度が優れることを見出してなされたものである。

30

## 【0007】

即ち、本発明は

(1) 官能基で変性された分子量100,000~1,200,000のジエン系重合体2~50重量部と酢酸ビニル含有量6~45重量%のエチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA）98~50重量部からなる樹脂組成物、

(2) ジエン系重合体のビニル芳香族結合量が、25~75重量%である上記(1)記載の樹脂組成物、

(3) ジエン系重合体のビニル芳香族ブロック結合量が、18重量%以下である上記(1)及び(2)記載の樹脂組成物、

40

## 【0008】

(4) ジエン系重合体が、含窒素化合物、含酸素化合物、含珪素化合物、含錫化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物で変性された官能基変性ジエン系重合体である上記(1)から(3)のいずれかに記載の樹脂組成物、

(5) ジエン系重合体がアミノ基、アミド基、イミノ基、エポキシ基、シラノール基のうち1種以上を有する化合物で変性された官能基変性ジエン系重合体である上記(1)から(4)のいずれかに記載の樹脂組成物、

(6) ジエン系重合体が、下記式(1)で示される化合物で変性された官能基変性ジエン系重合体である(1)から(5)のいずれかに記載の樹脂組成物、

50



体活性末端をカップリング剤でカップリングする方法などである。また、該重合体の活性末端を多官能変性剤で処理することにより、カップリング変性した重合体も好ましいジエン系重合体として使用できる。

**【0015】**

官能基変性ジエン系重合体は本発明の樹脂組成物100重量部中、2～50重量部、好ましくは3～40重量部であることにより艶消し効果が大きく、加硫後の加熱収縮性が小さい耐熱収縮性の優れた樹脂組成物が得られる。

本発明組成物の好ましい官能基変性ジエン系重合体はビニル芳香族結合量が25～75重量%、特に好ましくは30～70重量%であり、この範囲で好ましい耐熱収縮性の樹脂組成物が得られる。

10

また、本発明組成物の官能基変性ジエン系重合体はビニル芳香族ブロックの結合量が該重合体18重量%以下であり、ビニル芳香族の結合がよりランダムであることが望ましい。ビニル芳香族の結合がよりランダムであることにより、好ましい艶消し効果と耐圧縮永久歪性が得られる。

**【0016】**

本発明の特に好ましい官能基変性ジエン系重合体は官能基変性スチレン・ブタジエンゴムである。

本発明で用いられる官能基変性スチレン・ブタジエンゴムの好ましい結合スチレン量は25～75重量%、特に好ましくは30～70重量%である。この結合スチレン量の範囲でより好ましい艶消し効果が得られる。

20

**【0017】**

官能基変性スチレン・ブタジエンゴムの分子内におけるスチレンの分布はランダム分布の方がより艶消し効果は高い。官能基変性ポリブタジエンゴムや官能基変性スチレン・ブタジエンゴムにおけるブタジエン部分のビニル結合量は特に制限は無いが、靴底などに使用する場合は耐摩耗性を考慮すると80重量%以下が望ましい。

本発明ゴム組成物の官能基変性率は高い方がその艶消し効果と物性のバランスは良好であり、全ゴム分子のうち1個以上の官能基が付加している変性ゴムの割合(変性率)は20重量%以上、好ましくは40重量%以上である。

**【0018】**

本発明ゴム組成物の官能基変性ゴム状重合体の変性剤化合物としては、好ましくは含窒素化合物、含酸素化合物、含珪素化合物、含錫化合物のうち1種以上である。含窒素化合物としては、例えばアミノ基、アミド基、イミノ基などを有する化合物であり、例えばジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリンなどであり、N-アルキル環状ラクタム化合物、N-アルキル環状尿素化合物又はN-アルキルベンゾフェノン化合物なども好ましい官能基含有化合物であり、具体的な化合物としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン、N,N-ジメチルベンゾフェノンなどである。

30

**【0019】**

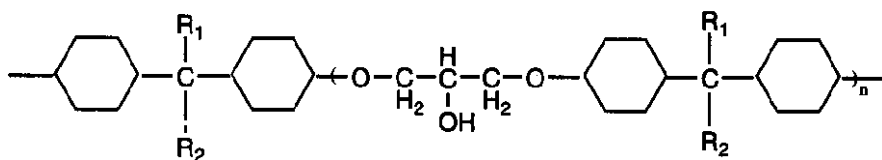
含酸素化合物としては例えばエポキシ基、カルボキシル基、水酸基などであり、特に好ましいのはエポキシ基を含有する化合物である。エポキシ基を有する化合物としては、例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化ポリブタジエンなどであり、グリシジル基を有する化合物も好適である。

40

特に好ましいエポキシ基含有化合物としては例えば、下記式(1)で表されるジグリシジル化合物である。

**【0020】****【化3】**





式(4)

【0026】

または

【0027】

【化7】



式(5)

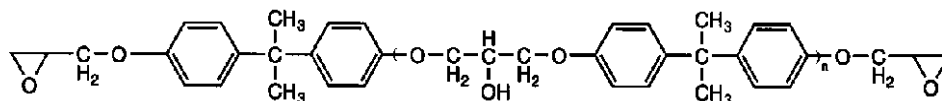
( $R_1$ 及び $R_2$ は水素または炭素数が1~20のアルキル基またはフェニル基であり、 $R_3$ は炭素数が2~20のアルキレン基であり、 $n$ は0~10の整数を表す)

【0028】

具体例としては式(6)または(7)で示されるビスフェノールAジグリシジルエーテルや、ビスフェノールFジグリシジルエーテルなどであり、その他アルキレンオキシド含有エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、炭素環化合物含有エポキシ化合物などであって、これら式(2)で表される化合物の混合物も使用できる。

【0029】

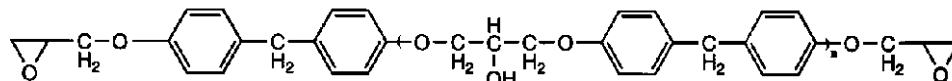
【化8】



式(6)

【0030】

【化9】



式(7)

【0031】

(式中、 $n$ は0~10の整数を示す)

【0032】

含珪素化合物としては例えばハロゲンやアルコキシ基などを有する化合物であり、例えば四塩化珪素、トリクロロメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、トリメチルクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジブロモジメチルシランなどである。

含錫化合物としてはハロゲン化錫などであり、例えば四塩化錫、二塩化錫、トリフェニル錫クロリド、トリブチル錫クロリドなどである。

【0033】

また、両末端変性ジエン系重合体は例えば有機リチウム化合物などの有機アルカリ金属を、例えばジビニルベンゼンやジイソプロペニルベンゼンなどのポリビニル化合物で変性し

10

20

30

40

50

たポリリチウム化合物を重合開始剤として、得られた重合体の活性末端を官能基含有化合物で変性する方法である。また、例えばアミドリチウム化合物などの官能基含有重合開始剤を使用して得られた重合体の活性末端をカップリング剤でカップリングする方法や官能基含有化合物で変性する方法である。更に、例えばN, N - ジメチルアミノメチルスチレン、N, N - ジエチルアミノメチルスチレン、N, N - ジメチルアミノエチルスチレンなどのアミノ基含有化合物のような官能基含有単量体を重合原料として得られた重合体の活性末端を変性する方法やカップリングする方法などである。

**【0034】**

このような官能基含有変性剤を2種以上併用することも可能であり、その他の変性剤を使用する事も可能である。変性剤とカップリング剤を併用することも出来る。本発明で使用する官能基変性ジエン系重合体はその構造がリニア - 構造でも良く、分岐構造でも良い。本発明で用いられる官能基変性ジエン系重合体は、透明品やカラー用途などに使用する場合は着色性が優れる不純物が少ない溶液重合ゴムが望ましい。

10

**【0035】**

本発明で使用するエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (EVA) としては酢酸ビニル含有量によって種々の市販品があるが酢酸ビニル含有量6 ~ 45重量%のものが使用できる。好ましい酢酸ビニル含有量の範囲は8 ~ 40重量%である。この範囲で良好な加工性を有し、官能基変性ジエン系重合体を配合することにより艶消し効果と物性バランスが良好となる。

**【0036】**

本発明は分子量100,000 ~ 1,200,000のジエン系重合体2 ~ 50重量部と酢酸ビニル含有量6 ~ 45重量%のエチレン酢酸ビニルコポリマー (EVA) 98 ~ 50重量部からなる樹脂組成物であるが、その他に発泡剤、架橋剤、各種添加剤からなるものである。また、その他の重合体類が必要に応じEVAの50重量%以下混合されるものでも良い。

20

その他のジエン系重合体類としては、例えば天然ゴム (NR)、ポリイソブレンゴム (IR)、ポリブタジエンゴム (BR)、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリルゴム (NBR)、エチレン・プロピレンゴム (EPM又はEPDM)などが挙げられる。

**【0037】**

本発明で用いられる発泡剤としては公知のものが使用される。例えば炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、アゾジカルボンアミド、N, N - ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゼンスルホニルヒドラジドなど1種以上が使用できる。発泡剤の使用量は、樹脂組成物100重量部当たり1 ~ 25重量部、好ましくは2 ~ 20重量部であり、この範囲で樹脂組成物を靴底などに使用する場合は好ましい軽量化と強度などの性能バランスが得られる。発泡による軽量化の好ましい比重は0.1 ~ 0.9、より好ましくは0.15 ~ 0.7である。また、発泡剤と共にサリチル酸などの有機酸や尿素または尿素誘導体類を発泡助剤として使用できる。

30

**【0038】**

本発明の発泡弾性体の架橋方法は公知の各種方法が採用できるが、架橋剤を使用する場合は、例えば有機過酸化化物や硫黄系の架橋剤・加硫剤が使用できる。有機過酸化化物としては例えばジクミルパーオキシド、1,1 - ビス(t - ブチルパーオキシ)3,3,5 - トリメチルシクロヘキサン、シクロヘキサンパーオキシド、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - ブチルクミルオキシド、ベンゾイルパーオキシド、1,1 - ビス(t - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2 - ビス(t - ブチルパーオキシ)オクタン、ジ - t - ブチルパーオキシドなどが挙げられる。

40

**【0039】**

また、硫黄系の加硫剤としては硫黄または各種処理硫黄や硫黄誘導体を使用できる。例えば4 - 4 - ジチオジモルホリンなどである。その他p - キノンジオキシム、p - p -

50



ジベンゾイルキノンジオキシム、N, N - m - フェニレンジマレイミドなども使用できる。このような加硫剤を使用する場合は加硫促進剤を併用することが有効である。

【0040】

加硫促進剤としては、例えばアルデヒドアンモニア系、アルデヒドアミン系、チオウレア系、グアニジン系、チアゾール系、アルデヒドアミン系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオカルバミン酸塩系などであり、具体的には例えばヘキサメチレンテトラミン、n - ブチルアルデヒドアニリン、N, N - ジフェニルチオ尿素、1, 3 - ジフェニルグアニジン、ジ - o - トリルグアニジン、2 - メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアゾリルジスルフィド、n - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラキス(2 - エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などである。

10

【0041】

本発明の樹脂組成物は本発明の目的に沿う範囲で、軟化剤として各種のゴム用伸展油を全重合体100重量部当たり0 ~ 100重量部添加しても良い。

添加できるオイルとしては、例えばアロマ - 系オイル、パラフィン系オイル、ナフテニク系オイルなどの鉱物油や大豆油、亜麻仁油などの動植物系オイルなどであり、これらの2種以上の混合物でも良い。好ましい伸展油は樹脂組成物の着色性を考慮する場合、非汚染性の鉱物油であり、例えばナフテニクオイルやパラフィンオイルなどである。

【0042】

本発明樹脂組成物は必要に応じ各種の充填剤を使用することができる。一般的に樹脂やゴムの充填剤として公知のものであり、例えばカーボンブラック、シリカ、亜鉛華、炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク、マイカなどであり、好ましいのはハードクレー、炭酸カルシウム、シリカなどであり2種以上を併用することも出来る。充填剤としては、補強性効果のあるものが望ましい。

20

【0043】

充填剤の添加量は樹脂組成物100重量部当たり0 ~ 300重量部、好ましくは10 ~ 200重量部である。

この範囲の補強性充填剤を使用することにより、好ましい発泡性と機械的強度の向上を図ることが出来る。

30

また、本発明の樹脂組成物はその特性改良に各種の添加剤を添加できる。例えば、補強性無機充填剤とゴムを結合するようなシランカップリング剤などである。

【0044】

シランカップリング剤としては例えば、テトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2 - メトキシエトキシ)シラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビス - [3 - (トリエトキシシリル) - プロピル]テトラスルフィド、ビス - [3 - (トリエトキシシリル) - プロピル]ジスルフィド、トリエトキシシリルプロピル - メタクリレート - モノスルフィドなどであり、好ましい使用量は樹脂組成物100重量部に対し0.5 ~ 20重量部、より好ましくは1 ~ 10重量部であり2種以上を併用しても良い。

40

【0045】

本発明の樹脂組成物は分散剤や活性剤として例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸などの脂肪酸やその誘導体またはジエチレングリコールやポリエチレングリコールなどを樹脂組成物100重量部に対して10重量部以下添加しても良い。

その他、非汚染性の老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤などの各種安定剤や用途に応じて顔料などの着色剤を添加しても良い。

【0046】

本発明の樹脂組成物は、分子量100, 000 ~ 1, 200, 000の官能基変性ジエン系重合体2 ~ 50重量部と酢酸ビニル含有量6 ~ 45重量%のエチレン酢酸ビニルコポリ

50

マー（EVA）98～50重量部及び上記のような架橋剤、発泡剤その他の添加剤を必要量混合して、発泡・架橋成形するものである。混合方法は公知の各種方法が使用できる。例えば混練機を使用して混合する方法であり、混練機としては例えばバンバリーミキサー、加圧ニーダー、インターミキサー、押出し機、オープンロールなどが挙げられる。

#### 【0047】

原料の混合工程は特に制限は無いが再練時に発泡剤、架橋剤などその他添加剤を添加しても良い。混練温度は50～120程度が推奨される。混練機などで各種原料を混練混合して得られた未架橋の配合組成物はインジェクション成型機で必要量金型に装填され、発泡架橋される。又は加熱プレスなどで、発泡架橋成形し本発明の発泡弾性体を得られる。発泡・架橋は2段階以上に渡って実施することも、連続的に実施することも可能である。発泡、架橋温度は120～220、好ましくは130～200である。

10

#### 【0048】

本発明の樹脂組成物の製造に使用する原料重合体及び各種充填剤中の水分などの揮発分はできるだけ少ないほうが好ましい。揮発分が多い原料重合体や充填剤を使用する場合は出来れば予め乾燥して使用することが望ましい。しかし、100以上の高温練によって混練と同時に揮発分を蒸発除去する事も可能である。配合物に水分などの揮発分が残っていると、製造した架橋発泡弾性体の架橋・加硫が不均質になり、十分な物性が得られない。

#### 【0049】

本発明の樹脂組成物は艶消し効果と加熱収縮性が優れるので質感や寸法安定性が要求されるあらゆる用途に利用できる。特にアウトソールやミッドソールなどの各種履物用途に有用であり、その他例えば、緩衝材、ソリッドタイヤ、自動車用品、OA機器や事務用品、家電、医療用途、スポーツ用品、玩具、家具など各種用途に使用できる。

20

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明の技術的範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0051】

〔参考例〕実施例で使用した原料ジエン系重合体の調製

バッチ重合によるシクロヘキサン溶媒中、n-ブチルリチウムを重合開始剤としてスチレンモノマーと1,3-ブタジエンを共重合し、スチレン・ブタジエンゴムSBR-A～Eを製造した。

30

#### 【0052】

（SBR-AとSBR-Bの製造）

窒素置換した攪拌機付き10Lオートクレーブに脱水シクロヘキサン溶媒5.5kgとスチレンモノマー0.45kg及び1,3-ブタジエン0.40kgを装填した。攪拌しながら温度を60まで昇温してテトラヒドロフラン32gとn-ブチルリチウム0.63g（15%シクロヘキサン溶液）を添加して重合反応を開始した。重合の途中から最高温度の92になるまでの5分間1,3-ブタジエン0.15kgを重合系中に連続して添加した。

重合の最高温度から3分後に重合体溶液の1/2量を抜き出しn-ブチルリチウムの10倍モルの水で失活してSBR-Aを得た。

40

オートクレーブ中の活性重合体に、重合開始剤として使用したn-ブチルリチウムに対して、その1/4モル量（オートクレーブ中の重合体のリチウムに対して1/2モル量）のテトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを添加して反応し、SBR-Bを得た。

#### 【0053】

（SBR-CとSBR-Dの製造）

窒素置換した攪拌機付き10Lオートクレーブに脱水シクロヘキサン溶媒5.4kgとスチレンモノマー0.35kg及び1,3-ブタジエン0.65kgを装填した。攪拌しながら温度を54まで昇温してテトラヒドロフラン22gとn-ブチルリチウム0.76

50

g (15%シクロヘキサン溶液)を添加して重合反応を開始した。最高温度が91 になり3分後に重合体溶液の1/2量を抜き出しn-ブチルリチウムの10倍モルの水で失活してSBR-Cを得た。

オートクレーブ中の活性重合体に、重合開始剤として使用したn-ブチルリチウムに対して、1/2量(オートクレーブ中の重合体のリチウムに対して等モル量)の1,3-ジメチルイミダゾリジノン添加して反応し、SBR-Dを得た。

#### 【0054】

(SBR-Eの製造)

窒素置換した攪拌機付き10Lオートクレーブに脱水シクロヘキサン溶媒5.4kgとスチレンモノマー0.38kg及び1,3-ブタジエン0.62kgを装填した。攪拌しながら温度を48 まで昇温してテトラヒドロフラン32gとn-ブチルリチウム0.93g(15%シクロヘキサン溶液)を添加して重合反応を開始した。最高温度が89 になり3分後に重合体溶液を抜き出しn-ブチルリチウムの10倍モルの水で失活してSBR-Eを得た。

SBR-BとSBR-Dも反応終了後、オートクレーブから抜き出した後それぞれの重合体溶液に水をn-ブチルリチウムの10倍モル量添加して反応を停止した。その後、各重合体溶液に夫々安定剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールをゴム100重量部当たり0.5重量部添加し、ドラムドライヤーで脱溶媒、乾燥して仕上げた。

表1に製造したスチレン・ブタジエンゴムの分析値を記載した。

#### 【0055】

《調製スチレン・ブタジエンゴムの分析方法》

(1)結合スチレン量

紫外分光光度計(日本分光社製 V-520 UV)で、標準ポリスチレンのUV吸収強度と比較して求めた。

(2)スチレンブロック量

ゴム状重合体2重量部をクロロホルム100重量部に溶解し、ターシャリーブチルヒドロペルオキシド5重量部とオスミウムテトラオキシド0.01重量部を添加した後、攪拌しながら80 湯浴中で15分間分解した後、分解溶液に10倍容量のメタノールを添加して生成沈澱物を濾別(フィルター網目サイズ0.45μm)し、乾燥してその重量からゴム状重合体中のスチレンブロック量を求めた。

#### 【0056】

(3)ブタジエン中の1,2ビニル結合量

赤外分光光度計(日本分光社製 V-520 UV)で測定しハンプトン法で求めた。

(4)スチレン・ブタジエンゴムの分子量測定

東ソー社製GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)HLC-8120GPC型を使用し、東ソー社製スチレン系カラムTSKgel SuperHM-M、展開溶媒はTHF(テトラヒドロフラン)を流量0.5ml/分、試料濃度5mg/5mlTHF溶媒として測定した。

#### 【0057】

《実施例及び比較例発泡弾性体の調製》

配合混練は、ロール温度70 の6インチオープンロールを使用して表2に示す配合処方で混練した。

スチレン・ブタジエンゴムとEVAをロールで混練混合し、架橋剤と発泡剤以外の原料を混合した後、室温で冷却した。

その後、再度ロールで架橋剤と発泡剤を添加して混合しゴム組成物を調整した。得られたゴム組成物を温度160 、金型で発泡・架橋成形し発泡弾性体を得た。23 恒温で一昼夜保存後、発泡弾性体の物性を測定した。発泡弾性体の物性測定結果を表3に記載した。

#### 【0058】

(実施例及び比較例発泡弾性体の物性測定方法)

・引張試験

J I S K 6 2 5 1 に準拠し、2 3 恒温室で測定した。

・引き裂き試験

J I S K 6 2 5 2 に準拠し、2 3 恒温室で測定した。

・硬度の測定

高分子計器(株)製 A S K E R 硬度計 型式 C を使用して、2 3 恒温室で測定した。

・比重

発泡・架橋成型した試料の重量を同試料の体積で除して算出した。

【0059】

10

・加熱収縮性

発泡・架橋成型した試料を70 のオーブンに40分間入れた後、取り出して23 室温で放冷し、その長辺の長さ収縮率を測定した。

・圧縮永久歪(c - s e t)

25%圧縮、50 で6時間テストをした。

・光沢

村上色彩技術研究所製のデジタル光沢計 G M - 2 6 D を使用して、J I S K 7 1 0 5 に準じて60°光沢を測定した。

【0060】

20

【表1】

	結合 スチレン量 (重量%)	スチレン ブロック量 (重量%)	ビニル 結合量 (重量%)	GPC測定 主ピークの 分子量(10000)
S B R - A	4 5	0	3 6	2 4
S B R - B	4 5	0	3 6	7 3
S B R - C	3 5	1 6	2 3	1 7
S B R - D	3 5	1 6	2 3	1 7
S B R - E	3 8	8	2 4	9. 3

30

【0061】

【表2】

(単位：重量部)

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	比較例 3	比較例 4
SBR-A		20				
SBR-B	17					
SBR-C				20		
SBR-D			23			
SBR-E						20
注1) EVA	80	80	77	80	100	80
炭酸カルシウム	35	35	35	35	35	35
亜鉛華	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸	1	1	1.2	1.2	1	1
注2) セルベーストK5	2	2	2	2	2	2
注3) セルラーD50W	3	3	3	3	3	3
ジクミルベルオキシド	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

注1) 東ソー(株)社製ウルトラセン631(酢酸ビニル20重量%)

注2) 永和化成製尿素化合物

注3) 永和化成製N,N'-ジニトロソ・ペンタメチレン・テトラミン

【0062】

【表3】

	実施例 1	比較例 2	実施例 2	比較例 2	比較例 3	比較例 4
引張強さ (Mpa)	2.9	2.5	3.6	2.7	2.4	1.7
伸び (%)	315	335	325	350	280	250
引き裂き強度 (N/cm)	1.1	1.0	1.4	1.2	1.0	0.8
硬度 (AskerC)	60	58	55	54	56	54
比重	0.26	0.23	0.22	0.24	0.20	0.24
圧縮永久歪 50℃、6時間 (%)	3.9	4.6	3.6	4.7	4.9	5.5
加熱収縮性 70℃、40分間 (%)	0.2	0.5	0.2	0.4	0.8	0.8
グロス Gardner Scale 60°						
前方	4.9	8.2	5.7	10.5	14.1	12.1
後方	4.0	6.8	4.8	8.9	13.1	11.3

【0063】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、インジェクションや型物の架橋・成型で光沢度が抑えられ艶消し効果が極めて大きいので成形品の質感が向上する。艶消しして質感を向上する加工工程が不要になり、加工コストが低減され更に環境汚染がない。熱収縮性や機械的強度も優れているので、特にアウトソールやミッドソールなどの各種履物用素材として有用であり、また緩衝材や各種工業用品などにも利用できる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA06 AA07 AA09 AA12 AA13 AA22 AA98 AC21 AC26 AD09  
BA16 BB02 BB05 BB06 BB07 BB10 BB27 CA21 CA23 CC04Y  
CC06Y DA08 DA09 DA22 DA24 DA33 DA45  
4J002 AC112 BB061 BC052 FD010 FD140 FD150 FD200 FD320 GC00