(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3771567号
(P3771567)

(45)発行日　平成18年4月26日(2006.4.26)　(24)登録日　平成18年2月17日(2006.2.17)

(51)Int.Cl.		F I	
C08J 9/10	(2006.01)	C08J 9/10	CES
C08L 101/00	(2006.01)	C08L 101/00	
C08K 3/22	(2006.01)	C08K 3/22	

請求項の数 4　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2004-247247(P2004-247247)
(22)出願日　平成16年8月26日(2004.8.26)
(65)公開番号　特開2005-97586(P2005-97586A)
(43)公開日　平成17年4月14日(2005.4.14)
審査請求日　平成17年7月5日(2005.7.5)
(31)優先権主張番号　特願2003-309668(P2003-309668)
(32)優先日　平成15年9月2日(2003.9.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号
(74)代理人　100103517
弁理士　岡本　寛之
(72)発明者　宇井　丈裕
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内
(72)発明者　松永　学
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内
(72)発明者　松本　光生
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】充填発泡用組成物、充填発泡部材および充填用発泡体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリマー、発泡剤、塩基性酸化物、および、有機過酸化物を含み、
前記塩基性酸化物が、前記発泡剤１００重量部に対して、０．０５～７０重量部配合され、
前記発泡剤が、スルホニルヒドラジド化合物または／およびアゾ化合物を含むことを特徴とする、充填発泡用組成物。
【請求項２】
前記スルホニルヒドラジド化合物が、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）であり、前記アゾ化合物が、アゾジカルボンアミドであることを特徴とする、請求項１に記載の充填発泡用組成物。
【請求項３】
請求項１または２に記載の充填発泡用組成物と、前記充填発泡用組成物に装着され、中空部材の内部空間に取り付け可能な取付部材とを備えることを特徴とする、充填発泡部材。
【請求項４】
請求項１または２に記載の充填発泡用組成物を発泡させることによって得られることを特徴とする、充填用発泡体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】

本発明は、各種の部材の間や中空部材の内部空間などを充填するために用いられる充填用発泡体、および、その充填用発泡体を形成するための充填発泡部材および充填発泡用組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来より、自動車のピラーなどの閉断面として形成される中空部材には、エンジンの振動や騒音、あるいは、風きり音などが車室内に伝達されることを防止するために、充填材として発泡体を充填することが知られている。

このような発泡体としては、各種の樹脂やゴムからなるポリマーの発泡体が用いられており、例えば、中空部材の内部空間に、発泡前のこれらのプリフォームを設置して、その後、中空部材の焼付塗装時の加熱などによって、プリフォームを発泡および架橋させることにより、中空部材の内部空間において発泡体を形成し、この発泡体によって内部空間を隙間なく充填するようにしている。

【０００３】

例えば、少なくともポリマー、発泡剤、および、架橋剤からなる空隙充填材と、その空隙充填材を保持して充填対象物の内部空間に配置するための樹脂製の空隙充填材固定具とが提案されている（例えば、特許文献１参照。）。

また、ジエン系合成ゴム成分１００重量部に対し、無機系充填材５０～２００重量部、熱分解型発泡剤１～５０重量部および有機過酸化物２～１０重量部を配合した車体補強用架橋発泡体が提案されている（例えば、特許文献２参照。）。

【０００４】

そして、発泡体を形成するためのプリフォームは、各成分を混練後に、中空部材の形状に合わせて、射出成形やプレス成形などにより成形されるが、射出成形ではランナー、プレス成形ではバリなどの不要部分が発生する。また、寸法不良などにより不良品を生じる場合もある。

そして、このような不要部分や不良品は、焼却や埋め立てなどにより処分している。

【特許文献１】特開２００２－７９９５５号公報

【特許文献２】特開平１０－９５８６９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかし、このようなプリフォーム（空隙充填材、車体補強用架橋発泡体など）では、発泡時の加熱により、発泡剤が分解して酸を生成し、そして、生成した酸が、発泡体が充填される中空部材の内周面に接触すると、錆を発生する場合がある。

そのため、特許文献１に記載される空隙充填材固定具では、空隙充填材を保持する基台と、基台から突出した支持脚と、その支持脚の先端に延設される逆止片とを備えて、内部空間に基台を配置して、その基台により空隙充填材を保持する一方、逆止片を中空部材に係合させることにより、中空部材の内部空間において、空隙充填剤と中空部材の内周面とを間隔を隔てて配置できるように、つまり、空隙充填材が防錆処理前の中空部材の内周面と直接接触しないように対策されている。

【０００６】

しかし、中空部材の内部空間が狭いと、空隙充填材と内周面との間隔を十分に確保することができず、やはり、空隙充填材と内周面とが直接接触して、内周面に錆を生ずる。

また、不要部分や不良品をリサイクルすれば、歩留りがよく、コストメリットがある。しかし、これら不要部分や不良品をリサイクルする場合には、オリジナル材料を混練したときの熱履歴に加えて、再度、混練して成形するときの熱履歴が付与されるため、このようなリサイクル材料を使用した場合には、オリジナル材料を使用した場合に比べて、その後の発泡において、発泡倍率が低下するという不具合がある。

【０００７】

すなわち、発泡剤は、混練成形時の加熱により、その一部が分解して酸を生成するが、

有機過酸化物を配合する場合には、その有機過酸化物がラジカル分解せず、イオン分解してしまうため、その結果、発泡時に架橋が進まず、十分な発泡が得られないという不具合を生ずる。

本発明の目的は、防錆性に優れ、不要部分や不良品を再度使用しても、発泡倍率の低下が少ない、充填発泡用組成物、その充填発泡用組成物が用いられる充填発泡部材、および、その充填発泡用組成物を発泡させることにより得られる充填用発泡体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

上記目的を達成するため、本発明の充填発泡用組成物は、ポリマー、発泡剤、塩基性酸化物、および、有機過酸化物を含み、前記塩基性酸化物が、前記発泡剤１００重量部に対して、０．０５～７０重量部配合され、前記発泡剤が、スルホニルヒドラジド化合物または／およびアゾ化合物を含むことを特徴としている。

【０００９】

また、本発明の充填発泡用組成物は、前記スルホニルヒドラジド化合物が、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）であり、前記アゾ化合物が、アゾジカルボンアミドであることが好適である。

また、本発明の充填発泡部材は、前記充填発泡用組成物と、前記充填発泡用組成物に装着され、中空部材の内部空間に取り付け可能な取付部材とを備えることを特徴としている。

【００１０】

また、本発明の充填用発泡体は、前記充填発泡用組成物を発泡させることによって得られることを特徴としている。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の充填発泡用組成物においては、発泡時の加熱により、発泡剤が分解して酸を生成しても、その酸を塩基性酸化物により中和することができる。そのため、中空部材の内周面に錆が生じることを防止することができる。

また、充填発泡用組成物の混練成形時に、発泡剤が一部分解して酸を生成しても、その酸を塩基性酸化物により中和することができる。そのため、一旦成形した充填発泡用組成物の不要部分や不良品を再度使用しても、有機過酸化物のラジカル分解の減少が少なく、十分な発泡倍率を得ることができる。

【００１２】

その結果、本発明の充填発泡用組成物および充填発泡部材では、防錆性に優れ、不要部分や不良品を再度使用しつつ、発泡倍率の低下が少ない充填用発泡体を低コストで成形することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

本発明の充填発泡用組成物は、ポリマー、発泡剤および塩基性酸化物を含んでいる。

本発明において、ポリマーは、特に限定されず、公知のポリマーが用いられる。ポリマーとしては、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリケトンなどの樹脂、例えば、スチレン－ブタジエン－ゴム（ＳＢＲ）、ポリブタジエンゴム（ＢＲ）などのゴムなどが挙げられる。好ましくは、エチレン・酢酸ビニル共重合体が用いられる。エチレン・酢酸ビニル共重合体を用いることにより、発泡倍率を高くすることができる。これらポリマーは、１種または２種以上を適宜選択して用いることができる。

【００１４】

本発明において、発泡剤は、スルホニルヒドラジド化合物やアゾ化合物を含んでいる。

本発明において、スルホニルヒドラジド化合物としては、分子内に少なくとも１つの－SO_2－$NHNH_2$基を有する化合物であれば、特に限定されないが、例えば、４，４’－

オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ｐ－トルエンスルホニルヒドラジド、２，４－トルエンジスルホニルヒドラジド、ｐ，ｐ－ビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）エーテル、ベンゼン－１，３－ジスルホニルヒドラジド、ベンゼンスルホニルヒドラジドなどが挙げられる。好ましくは、発泡性および安全性の観点から、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）が挙げられる。

【００１５】

本発明において、アゾ化合物としては、分子内に少なくとも１つの－Ｎ＝Ｎ－基を有する化合物であれば、特に限定されないが、例えば、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート、アゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられる。好ましくは、発泡性の観点から、アゾジカルボンアミドが挙げられる。

上記した発泡剤は１種または２種以上を適宜選択して用いることができる。

【００１６】

また、スルホニルヒドラジド化合物およびアゾ化合物以外の発泡剤として、Ｎ，Ｎ’－ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのＮ－ニトロソ系化合物、あるいは、炭酸水素ナトリウムなどの無機系発泡剤、さらには、熱膨張マイクロバルーンが知られている。

しかし、Ｎ，Ｎ’－ジニトロソペンタメチレンテトラミンは、変異原生の観点より使用を抑制したい要求がある。また、炭酸水素ナトリウムは、分解して炭酸ガスを生ずるが、炭酸ガスは、ポリマーに対する浸透性が良好で、高発泡倍率で発泡させることが困難である。また、熱膨張マイクロバルーンは、ポリマーに対して多量に添加する必要があるが、多量に添加すると、ガスを封入している外殻に起因して粘度が上昇し、高発泡倍率で発泡させることが困難である。

【００１７】

なお、このような発泡剤、例えば、上記した無機系発泡剤、Ｎ－ニトロソ系化合物や、その他、例えば、フッ化アルカン、ヒドラジン系化合物、セミカルバジド系化合物、トリアゾール系化合物などの公知の発泡剤も、その目的および用途により、スルホニルヒドラジド化合物やアゾ化合物と併用することができる。

発泡剤の配合量は、特に限定されないが、例えば、ポリマー１００重量部に対して、１０～３０重量部、好ましくは、１５～２５重量部である。発泡剤の配合量がこれより少ないと、中空部材の内部空間を充填するために大きな形状が必要となり、取り付け作業などの作業性が低下する場合がある。また、発泡剤の配合量がこれより多いと、配合量に対応した発泡倍率が得られず、コストデメリットを生ずる場合がある。

【００１８】

本発明において、塩基性酸化物は、発泡剤の分解により生成する酸と作用して中和できる酸化物であれば、特に限定されないが、例えば、酸化カルシウム（ＣａＯ）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、酸化第一鉄（ＦｅＯ）、酸化第二鉄（Fe_2O_3）などが挙げられる。これら塩基性酸化物は、１種または２種以上を適宜選択して用いることができる。

塩基性酸化物の配合量は、特に限定されないが、例えば、発泡剤１００重量部に対して、０．０５～７０重量部、好ましくは、０．１～５０重量部である。塩基性酸化物の発泡剤に対する配合量がこれより少ないと、発泡剤の分解により生成する酸を中和する効果が少なく、また、塩基性酸化物の発泡剤に対する配合量がこれより多いと、発泡剤の分解温度を過度に低下させてしまい、発泡および架橋のタイミングがずれ、却って発泡倍率が低下する。

【００１９】

なお、本発明の塩基性酸化物と同様に、発泡剤から生成する酸を中和できるものとして、アミン類などが挙げられるが、アミン類を用いると、中和と同時に発泡剤の分解温度を過度に低下させてしまい、発泡および架橋のタイミングがずれ、発泡倍率が低下する。

また、本発明の充填発泡用組成物には、発泡倍率を高めるために、有機過酸化物を含有させる。

【００２０】

本発明において、有機過酸化物は、ポリマーを架橋させるための架橋剤であり、加熱に

よりラジカル分解され、遊離ラジカルを発生してポリマーを架橋させることのできるラジカル発生剤であれば、特に限定されないが、例えば、ジクミルパーオキサイド、１，１－ジターシャリブチルパーオキシ－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジターシャリブチルパーオキシヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジターシャリブチルパーオキシヘキサン、１，３－ビス（ターシャリ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ターシャリブチルパーオキシケトン、ターシャリブチルパーオキシベンゾエートなどが挙げられる。これら有機過酸化物は、１種または２種以上を適宜選択して用いることができる。

【００２１】

有機過酸化物の配合量は、特に限定されないが、例えば、ポリマー１００重量部に対して、０．１～１０重量部、好ましくは、０．５～５重量部である。有機過酸化物の配合量がこれより少ないと、架橋による粘度上昇が少なく、発泡時のガス圧により破泡を生じる場合がある。また、有機過酸化物の配合量がこれより多いと、架橋が過度に進行して、ポリマーの皮膜が発泡時のガス圧を抑制し、高発泡倍率で発泡しにくくなる。

【００２２】

また、本発明において、充填発泡用組成物には、例えば、充填材、発泡助剤、その他の架橋剤、架橋促進剤、加工助剤、安定剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料、着色剤、防カビ剤、難燃剤など、公知の添加剤を適宜含有させることができる。

充填材としては、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、ケイ酸およびその塩類、マイカ、クレー、タルク、雲母粉、ベントナイト、シリカ、ガラスビーズ、ガラスバルーン、シラスバルーン、アルミナ、アルミニウムシリケート、アルミニウム粉、カーボンブラック、アセチレンブラック、亜鉛華などが挙げられる。これら充填材は、１種または２種以上を適宜選択して用いることができる。なお、充填材の配合量は、その目的および用途により、適宜選択することができる。充填材を配合することにより、補強効果の向上を図ることができる。

【００２３】

発泡助剤としては、例えば、尿素系化合物、サリチル酸系化合物、安息香酸系化合物などが挙げられる。これら発泡助剤は、１種または２種以上を適宜選択して用いることができる。なお、発泡助剤の配合量は、その目的および用途により、適宜選択することができる。

その他の架橋剤としては、例えば、硫黄、硫黄化合物類、セレン、酸化マグネシウム、一酸化鉛、酸化亜鉛、ｐ－キノンジオキシムおよびｐ，ｐ’-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのオキシム類、ｐ－ジニトロソベンジンなどのニトロソ化合物類、アルキルフェノール－ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン－ホルムアルデヒド縮合物などの樹脂類、安息香酸アンモニウムなどのアンモニウム塩類などが挙げられる。これら架橋剤は、１種または２種以上を適宜選択して用いることができる。なお、その他の架橋剤の配合量は、その目的および用途により、適宜選択することができる。

【００２４】

架橋促進剤としては、例えば、ジチオカルバミン酸類、チアゾール類、グアニジン類、スルフェンアミド類、チウラム類、キサントゲン酸類、アルデヒドアンモニア類、アルデヒドアミン類、チオウレア類などが挙げられる。これら架橋促進剤は、１種または２種以上を適宜選択して用いることができる。なお、架橋促進剤の配合量は、その目的および用途により、適宜選択することができる。

【００２５】

加工助剤としては、例えば、ステアリン酸やそのエステル類などの滑剤などが挙げられる。これら加工助剤は、１種または２種以上を適宜選択して用いることができる。なお、加工助剤の配合量は、その目的および用途により、適宜選択することができる。

そして、本発明の充填発泡用組成物は、上記した各成分を、上記した配合量において配合し、特に限定されないが、例えば、ミキシングロール、加圧式ニーダー、押出機などに

よって、発泡剤の分解が少ない温度条件下で、混練して、混練物として調製することができる。

【００２６】

また、この調製においては、得られた混練物のフローテスター粘度（１２０℃、４０Ｋｇ荷重）が、０．５×１０^4～１．５×１０^{4}Ｐａ・ｓ、さらには、０．８×１０^4～１．２×１０^{4}Ｐａ・ｓとなるように調製することが好ましい。混練物の粘度を、このような範囲とすることによって、混練物を、適正な体積発泡倍率（後述）で発泡させることができる。

【００２７】

さらに、この調製においては、得られた混練物を、所定形状に成形することにより予備成形物（プリフォーム）として調製することもできる。

混練物の成形は、特に限定されないが、例えば、混練物を、ペレタイザーなどによってペレット化し、このペレットを発泡剤の分解が少ない温度条件下で、射出成形機または押出成形機などによって所定形状に成形するか、あるいは、カレンダー成形やプレス成形によって、直接、所定形状に成形すればよい。

【００２８】

そして、このようにして調製される本発明の充填発泡用組成物を、適宜の条件下で加熱して、発泡、架橋および硬化させることにより、本発明の充填用発泡体を形成することができる。

このようにして得られる本発明の充填用発泡体は、その密度（発泡体の重量（ｇ）／発泡体の体積（ｇ／ｃｍ^3））が、例えば、０．１２５～０．０５ｇ／ｃｍ^3、好ましくは、０．１０～０．０６ｇ／ｃｍ^{3}であり、また、発泡時の発泡倍率（体積発泡倍率）が、好ましくは、８倍以上、さらに好ましくは、１０～１５倍である。このような発泡倍率であれば、中空部材の内部空間を、たとえその内部空間が複雑な形状であっても、充填用発泡体によって隙間なく充填することができる。

【００２９】

また、このようにして得られる本発明の充填用発泡体は、後述するようにリサイクルした場合の発泡倍率が、例えば、オリジナルの発泡倍率に比べて、好ましくは、６５％以上、さらに好ましくは、８０～１１０％である。６５％以上とすることで、製造工程において生じる不要部分や不良品を再度使用しても、得られる充填用発泡体の品質低下を抑制することができる。

【００３０】

そして、このようにして得られる本発明の充填用発泡体は、各種の部材に対する、補強、制振、防音、防塵、断熱、緩衝、水密など、種々の効果を付与することができるので、各種の部材の間や中空部材の内部空間に充填する、例えば、補強材、防振材、防音材、防塵材、断熱材、緩衝材、止水材など、各種の産業製品の充填材として、好適に用いることができる。

【００３１】

なお、各種の部材の間や中空部材の内部空間に充填するには、特に限定されないが、例えば、隙間の充填を目的する部材の間や中空部材の内部空間に、充填発泡用組成物を設置して、その後、設置された充填発泡用組成物を加熱し、発泡、架橋および硬化させることにより充填用発泡体を形成し、その充填用発泡体によって、部材の間や中空部材の内部空間を充填すればよい。

【００３２】

より具体的には、例えば、中空部材の内部空間を充填する場合には、まず、充填発泡用組成物に取付部材を装着して充填発泡部材を作製し、その充填発泡部材の取付部材を、中空部材の内部空間に取り付けた後、加熱により発泡させて、充填用発泡体を形成すれば、その充填用発泡体によって、中空部材の内部空間を充填することができる。

そのような中空部材としては、自動車のピラーを例示することができ、本発明の充填発泡用組成物により、充填発泡部材を作製して、ピラーの内部空間に取り付けた後、発泡さ

せれば、充填用発泡体により、ピラーの補強を十分に図りつつ、エンジンの振動や騒音、あるいは、風きり音などが車室内に伝達されることを有効に防止することができる。

【００３３】

次に、本発明の充填発泡用組成物、充填発泡部材および充填用発泡体の実施態様の一例として、これらを用いて自動車のピラーの内部空間を充填する方法について説明する。

この方法では、まず、図１（ａ）に示すように、所定形状に成形された充填発泡用組成物１をピラー２内に設置する。充填発泡用組成物１をピラー２内に設置するには、例えば、取付部材３を充填発泡用組成物１に取り付けて、充填発泡部材Ｐを作製し、その充填発泡部材Ｐの取付部材３をピラー２の内周面に取り付ければよい。取付部材３を充填発泡用組成物１に取り付けるには、例えば、取付部材３を、成形された充填発泡用組成物１に取り付ける他、充填発泡用組成物１の成形時に混練物とともにインサート成形してもよい。また、取付部材３をピラー２の内周面に取り付けるには、例えば、ピラー２の内周面に係止溝を形成して、取付部材３を差し込むことにより係止させるか、あるいは、取付部材３を吸盤または磁石などから構成して、吸着または磁力により固定するか、さらには、取付部材３を金属板から構成して、溶接により取り付ければよい。

【００３４】

また、この取り付けにおいては、取付部材３によって、充填発泡用組成物１とピラー２の内周面とが間隔を隔てて配置されるように、つまり、充填発泡用組成物１が防錆処理前のピラー２の内周面と直接接触しないように対策される。

なお、このピラー２は、断面略凹状のインナパネル４およびアウタパネル５から構成されており、まず、充填発泡用組成物１をインナパネル４に設置した後に、これらインナパネル４およびアウタパネル５の両端部を対向当接させて、溶接により接合することによって、閉断面として形成される。なお、このようなピラー２は、より具体的には、車両ボディのフロントピラー、サイドピラーあるいはリヤピラーとして用いられる。

【００３５】

その後、この方法では、ピラー２の内周面に、防錆処理を施した後に、図１（ｂ）に示すように、例えば、その後の焼付塗装時の乾燥ライン工程での加熱（例えば、１１０～１９０℃）によって、充填発泡用組成物１を発泡、架橋および硬化させることにより充填用発泡体６を形成し、この充填用発泡体６によってピラー２の内部空間を隙間なく充填する。

【００３６】

なお、充填発泡用組成物１の形状、設置位置、配置方向および配置数などは、ピラー２の形状などに応じて適宜選択される。

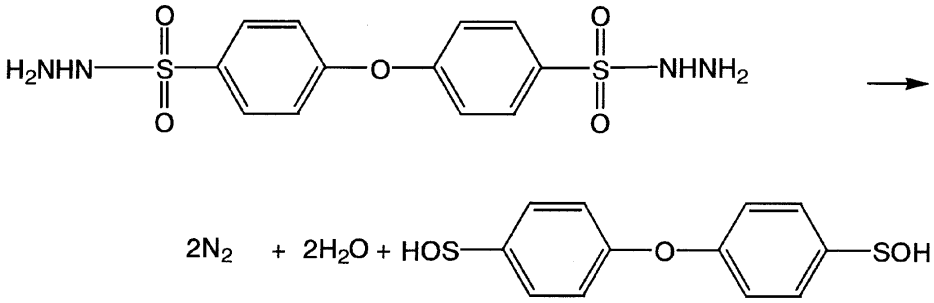
そして、このような本発明の充填発泡用組成物は、塩基性酸化物を、発泡剤１００重量部に対して０．０５～７０重量部含んでいるので、発泡時の加熱により、発泡剤が分解して酸を生成しても、その酸を塩基性酸化物により中和することができる。そのため、ピラー２の内部空間が狭い場合などにおいて、充填発泡用組成物１とピラー２の内周面とが直接接触して、その接触部分に十分な防錆処理を施すことができない場合であっても、その接触部分に錆が生じることを防止することができる。

【００３７】

より具体的に、発泡剤として４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）およびアゾジカルボンアミド、有機過酸化物としてジクミルパーオキサイド、塩基性酸化物として酸化カルシウムを例示して説明する。まず、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）およびアゾジカルボンアミドは、発泡時の加熱により、下記式（１）および（２）に示すように、それが熱分解して、ガス（N_2ガス、ＣＯガス）の放出とともに、分解残渣として、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルフィン酸）およびシアン酸をそれぞれ生成する。

【００３８】

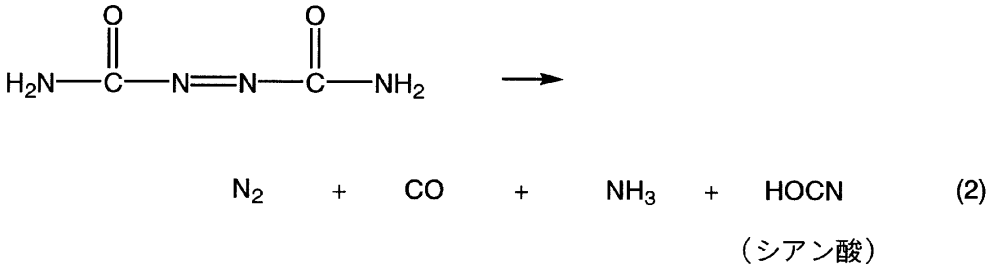
【化１】



（４，４’－オキシビス（ベンゼンスルフィン酸））

【００３９】

【化２】



（シアン酸）

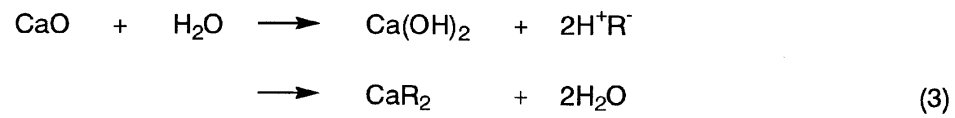
【００４０】

そして、ピラー２の内部空間が狭い場合などにおいて、充填発泡用組成物１とピラー２の内周面とが直接接触して、その接触部分に防錆処理がなされていない場合には、生成した酸によってピラー２の内周面に錆を生ずる。

そのため、この充填発泡用組成物のように、酸化カルシウムを有効量で配合すれば、下記式（３）および（４）に示すように、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルフィン酸）およびシアン酸をそれぞれ中和することができるので、ピラー２の錆の発生を防止することができる。

【００４１】

【化３】

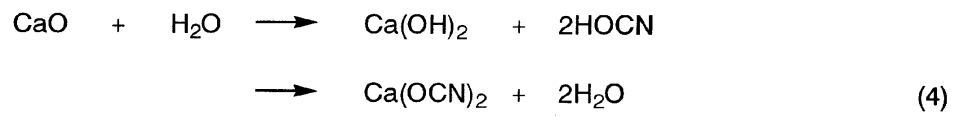


【００４２】

（式中、R^-は４，４’－オキシビス（ベンゼンスルフィン酸）のイオンを示す。）

【００４３】

【化４】

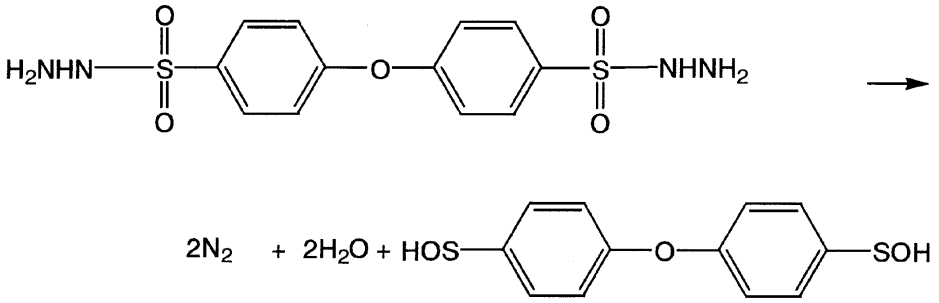


【００４４】

また、不要部品や不良品などをリサイクルする場合には、オリジナル材料の混練成形時の加熱と、リサイクル材料の混練成形時の加熱とで、それぞれ式（１）および（２）に示すように、発泡剤の一部が熱分解して、ガス（N_2ガス、ＣＯガス）の放出とともに、分解残渣として、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルフィン酸）およびシアン酸をそれぞれ生成する。

【００４５】

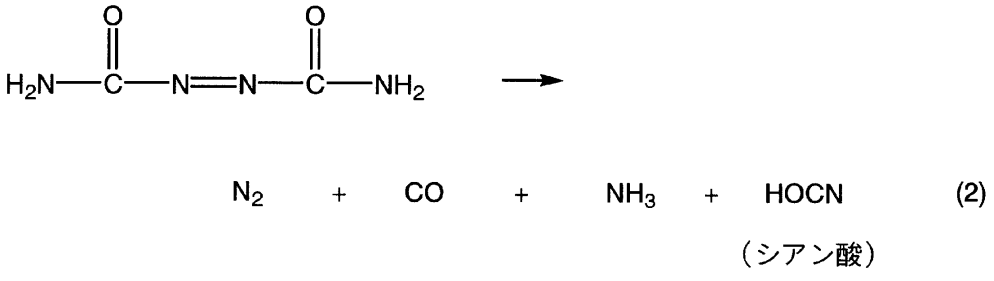
【化５】



（４，４’－オキシビス（ベンゼンスルフィン酸））

【００４６】

【化６】



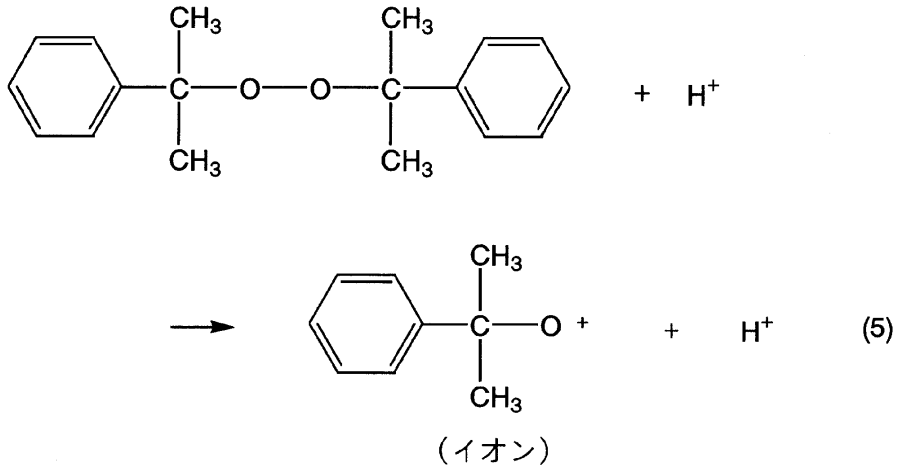
（シアン酸）

【００４７】

そして、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルフィン酸）およびシアン酸に由来する酸（プロトン）が、ジクミルパーオキサイドに作用すると、式（５）に示すように、ジクミルパーオキサイドが、ラジカル分解せずイオン分解する。

【００４８】

【化７】



（イオン）

【００４９】

そうすると、その後の発泡において、架橋に寄与できるラジカル発生数が減少して、架橋が進まず十分な発泡が得られないという不具合を生じる。

そのため、この充填発泡用組成物のように、酸化カルシウムを有効量で配合すれば、式（３）および（４）に示すように、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルフィン酸）およびシアン酸に由来する酸（プロトン）を中和することができるので、ジクミルパーオキサイドのイオン分解を、有効に防止することができる。

【００５０】

【化８】

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H^+R^- \longrightarrow CaR_2 + 2H_2O \quad (3)$$

【００５１】

（式中、R^-は４，４’－オキシビス（ベンゼンスルフィン酸）のイオンを示す。）

【００５２】

【化９】

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2HOCN \longrightarrow Ca(OCN)_2 + 2H_2O \quad (4)$$

【００５３】

従って、本発明の充填発泡用組成物は、混練物として調製した後に、射出成形または押出成形、あるいは、カレンダー成形やプレス成形によって、所定形状に成形するときに、上記に説明したように、有機過酸化物のイオン分解を低減することができる。そのため、そのような混練成形時に生じる不要部分、例えば、射出成形の場合にはランナー、押出成形の場合にはバリなど、さらには、成形時に生じる不良品を、再度、成形して予備成形物（プリフォーム）を調製しても、その後の発泡において、有機過酸化物のラジカル分解の減少が少なく、十分な発泡倍率を得ることができる。

【００５４】

その結果、本発明の充填発泡用組成物および充填発泡部材では、防錆性に優れ、不要部分や不良品を再度使用しつつ、発泡倍率の低下が少ない充填用発泡体を低コストで成形することができる。

【実施例】

【００５５】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例１～４および比較例１～２の調製

各実施例１～４および各比較例１～２の充填発泡用組成物を、表１に示す配合処方において、ポリマー、発泡剤、有機過酸化物および塩基性酸化物の各成分を、ミキシングロールを用いて、温度１１０℃、回転数２０ｍｉｎ$^{-1}$にて混練した後、１１０℃の熱プレスにて１分間プレス成形し、厚さ３ｍｍのシート状に成形した。これを３０ｍｍ角に切り出し、オリジナル材料を得た。そのオリジナル材料を、リン酸亜鉛処理した鋼板の上に載置し、１６０℃で２０分加熱することにより発泡させた。

【００５６】

次に、得られた発泡体とともに鋼板を、温度４０℃、湿度９２％ＲＨで７日間、保存した後、鋼板を取り出して、発泡体を取り除き、発泡体を載置した部分について、鋼板の錆の有無を目視により観察した。その結果を表１に示す。

なお、表１中の体積発泡倍率は、体積発泡倍率＝発泡前の密度／発砲後の密度、から求めた。

【００５７】

【表１】

実施例・比較例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
ポリマー	EVA *1	100	100	100	100	100	100
発泡剤	OBSH *2	25	25	25	0	25	0
	ADCA *3	0	0	0	20	0	20
塩基性酸化物	酸化カルシウム	0.1	10	0	0.1	0	0
	酸化マグネシウム	0	0	0.1	0	0	0
有機過酸化物	DCP *4	5	5	5	5	5	5
発泡助剤	尿素系化合物*5	0	0	0	5	0	5
鋼板の錆発生の有無		無	無	無	無	有	有
体積発泡倍率	オリジナル材料	16.0	18.0	16.0	20.0	16.0	20.0

*1 EVA：エチレン・酢酸ビニル共重合体
（三井・デュポンポリケミカル社製、エバフレックスEV460、MFR2.5、酢酸ビニル含量19重量%）

*2 OBSH：4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）
（永和化成工業社製、ネオスレンHM806P、OBSH含量80重量%、EPDM含量20重量%）

*3 ADCA：アゾジカルボンアミド
（永和化成製、ビニホールAC#LQ）

*4 DCP：ジクミルパーオキサイド
（日本油脂社製、パークミルD-40MBK、ジクミルパーオキサイド含量40重量%、シリカ+EPDM含量60重量%）

*5 尿素系化合物
（永和化成製、セルペーストK5）

【００５８】
表１から、塩基性酸化物を、発泡剤１００重量部に対して０．０５～７０重量部配合した実施例１～４では、鋼板の腐食が防止されていることがわかる。

実施例５～８および比較例３～５の調製

各実施例５～８および各比較例３～５の充填発泡用組成物を、表２に示す配合処方において、ポリマー、発泡剤、有機過酸化物、塩基性酸化物およびアミン類（比較例５のみ）の各成分を、１軸押出機（スクリュー径４０mmφ、Ｌ／Ｄ＝２０、圧縮比２．６、ノズル形状３φ）を用いて、温度１１０℃、回転数２０min^{-1}にて１回押し出した後、１１０℃の熱プレスにて１分間プレス成形し、厚さ５mmのシート状に成形した。これをオリジナル材料として、１６０℃で２０分加熱することにより発泡させ、その体積発泡倍率を測定した。その結果を表２に示す。

【００５９】
次いで、オリジナル材料を、再度、上記と同条件で押し出した後、１１０℃の熱プレスにて１分間、再度プレス成形し、厚さ５mmのシート状に成形した。これをリサイクル材料として、１６０℃で２０分加熱することにより発泡させ、その体積発泡倍率を測定した。その結果を表２に示す。

なお、表２中の体積発泡倍率は、体積発泡倍率＝発泡前の密度／発砲後の密度、から求めた。

【００６０】

【表２】

実施例・比較例		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3	比較例4	比較例5
ポリマー	EVA *6	100	100	100	100	100	100	100
発泡剤	OBSH *7	25	25	25	25	25	25	25
塩基性酸化物	酸化カルシウム	1	5	10	0	0	20	0
	酸化マグネシウム	0	0	0	3	0	0	0
有機過酸化物	DCP *8	5	5	5	5	5	5	5
アミン類	ジシクロヘキシルアミン	0	0	0	0	0	0	5
体積発泡倍率	リサイクル材料	9.3	11.5	13.2	11.7	6.5	6.6	6.8
	オリジナル材料	13.6	13.3	13.5	12.7	12.5	10.3	6.6

*6 EVA：エチレン・酢酸ビニル共重合体
（三井・デュポンポリケミカル社製、エバフレックスEV460、MFR2.5、酢酸ビニル含量19重量%）

*7 OBSH：4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）
（永和化成工業社製、ネオスレンHM806P、OBSH含量80重量%、EPDM含量20重量%）

*8 DCP：ジクミルパーオキサイド
（日本油脂社製、パークミルD-40MBK、ジクミルパーオキサイド含量40重量%、シリカ+EPDM含量60重量%）

【００６１】

表２から、塩基性酸化物を、発泡剤１００重量部に対して０．０５～７０重量部配合した実施例５～８では、リサイクル材料を用いても、高い体積発泡倍率が得られていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【００６２】

【図１】本発明の充填発泡用組成物、充填発泡部材および充填用発泡体を用いて、自動車のピラーの内部空間を充填する方法の一実施形態の工程図であって、（ａ）は、充填発泡用組成物に取付部材を装着して充填発泡部材を作製し、これをピラーに設置する工程、（ｂ）は、加熱により充填発泡用組成物を発泡、架橋および硬化させることにより、充填用発泡体によってピラーの内部空間を充填する工程を示す。

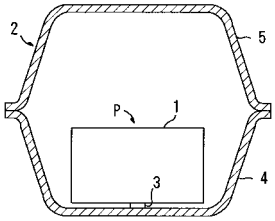
【符号の説明】

【００６３】

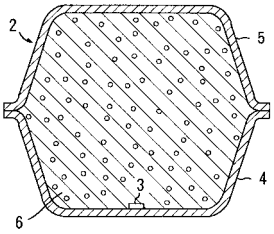
１　充填発泡用組成物
２　ピラー
６　充填用発泡体
Ｐ　充填発泡部材

【図１】

(a)



(b)



フロントページの続き

審査官　内田　靖恵

(56)参考文献　特開２００３－１７６４１３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２６３８６５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ　９／１０
Ｃ０８Ｋ　３／２２
Ｃ０８Ｌ１０１／００