

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5068740号
(P5068740)

(45) 発行日 平成24年11月7日 (2012. 11. 7)

(24) 登録日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 8 L	7/02	(2006. 01)	C O 8 L 7/02
C O 8 L	9/08	(2006. 01)	C O 8 L 9/08
C O 8 J	9/30	(2006. 01)	C O 8 J 9/30 C E Q

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-504639 (P2008-504639)	(73) 特許権者	507076193
(86) (22) 出願日	平成18年3月17日 (2006. 3. 17)		ポリマーラテックス ゲゼルシャフト ミ
(65) 公表番号	特表2008-534754 (P2008-534754A)		ット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成20年8月28日 (2008. 8. 28)		ドイツ連邦共和国 4 5 7 6 8 マール
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/002444		ヴェラシュトラーセ 1 0
(87) 国際公開番号	W02006/105857	(74) 代理人	110000109
(87) 国際公開日	平成18年10月12日 (2006. 10. 12)		特許業務法人特許事務所サイクス
審査請求日	平成20年4月10日 (2008. 4. 10)	(72) 発明者	ハーン ザビーネ
(31) 優先権主張番号	05007283. 4		ドイツ連邦共和国 4 5 7 2 1 ハルテル
(32) 優先日	平成17年4月4日 (2005. 4. 4)		ン ツーム キヴィット 1 7
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	モッツ ハイケ
			ドイツ連邦共和国 4 5 7 7 0 マール
			リップル ヴェーク 1 4 ベー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規水性強化ゴム分散液およびラテックス発泡体を製造するためのそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) ゴム分散液中のポリマー粒子の全重量基準で、58～80重量%のベースラテックスポリマー粒子、但し、該ベースラテックスポリマーは、天然ラテックス、スチレンおよびブタジエン単位からなる合成スチレン／ブタジエンゴムラテックス並びにそれらの組み合わせより選択される；および

b) ゴム分散液中のポリマー粒子の全重量基準で、20～42重量%の、芳香性ビニルモノマーおよび共役ジエンモノマーの構造単位の全重量基準で、i) 45～68.5重量%の芳香性ビニルモノマーの構造単位；および

i i) 31.5～55重量%の共役ジエンモノマーの構造単位

を含む強化ラテックスポリマー粒子であって、前記芳香性ビニルモノマーは、スチレン、a-メチルスチレン、4-メチル-スチレン、a-クロロスチレン、4-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、3,4-ジメチル-a-メチルスチレンおよびそれらの組み合わせより選択され、かつ前記共役ジエンは、1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、イソプレン、共役直鎖および分枝ペンタジエンおよびヘキサジエン、およびそれらの組み合わせより選択され、前記強化ラテックスポリマー粒子が示差走査熱量測定 (D S C) による測定で-25℃～28℃の単一のガラス転移温度 (T g) を有するものを含む、水性強化ゴム分散液であって、

前記ベースラテックスポリマー粒子がD S Cによる測定で、前記強化ラテックス粒子のT gより低いT gを有する、ゴム分散液から得られるラテックス発泡体を含む物品。

10

20

【請求項 2】

請求項 1 の物品であって、強化ラテックスポリマー粒子が、 -20°C ～ 25°C の単一のガラス転移温度 (T_g)を有する、物品。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 の物品であって、ベースラテックスポリマー粒子と強化ラテックスポリマー粒子との T_g の差が、少なくとも 25°C であり、かつ、最高で 79°C である、物品。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかの物品であって、強化ラテックスポリマー粒子が、

i) $45\sim 67$ 重量%の芳香性ビニルモノマーの構造単位；および

i i) $33\sim 55$ 重量%の共役ジエンモノマーの構造単位

を含む、物品。

10

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかの物品であって、強化ポリマーラテックス粒子の重量平均粒径が $50\sim 250\text{nm}$ である、物品。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかの物品であって、固形分が、分散液の全重量を基にして、少なくとも 55% である、物品。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかの物品であって、ラテックス発泡体が、DIN EN ISO 2439 による、乾燥発泡体密度 75 g/dm^3 および 23°C で測定した硬度が 150N 未満であり、かつ、DIN 5357 7 による、乾燥発泡体密度 75 g/dm^3 および 23°C で測定したヒステリシスが少なくとも 50% である、物品。

20

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかの物品であって、マットレス、枕；ネック・レスト；覆い；ショック・アブソーバ；靴の成形部品；靴のインサイド・ソール；衣料品のパッド；スポーツウェアのプロテクター；運動用具；自転車のサドル；オートバイのサドル；家具のカバー材料；バンパー；および自動車ダッシュボードより選択される、物品。

【請求項 9】

a) 請求項 1～6 のいずれかに記載のゴム分散液を発泡性かつ加硫可能なラテックス化合物に混ぜ；

30

b) 加硫可能なラテックス化合物を発泡させ；

c) 工程 b) で得られる発泡体を所望の形状の型につめ；

d) 発泡体構造を安定化し；

e) 発泡体を加硫し；および

f) 加硫したラテックス発泡体を型からはずす

ことによる、ラテックス発泡体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 の方法であって、

ゲル化剤を加えて発泡性かつ加硫可能なラテックス化合物を製造し、

発泡が機械的手段によってのみ達成され、加硫に先立ち、ラテックス発泡体を少なくとも部分的にゲル化することによって、発泡体構造を安定化する、

40

方法。

【請求項 11】

請求項 9 の方法であって、

加硫可能なラテックス化合物を最初に機械的手段によって発泡し、次に真空の型につめ、その後、真空を適用することによって発泡体を型の容量まで膨張させ、かつ、発泡体を急速に冷却し、その後二酸化炭素によって型に圧力をかけ、それによって、加硫に先立ち発泡体を少なくとも部分的にゲル化することによって、発泡体構造を安定化する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、新規な水性強化ゴム分散液、ラテックス発泡体を製造するためのそれらの使用、ラテックス発泡体の製造方法、および本発明のゴム分散液より得られるラテックス発泡体を含む物品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の技術によれば、ラテックス発泡体は、例えば独国特許DE-OS-2150872号に記載されたように、硫黄架橋加硫剤を添加した高濃度の水性ゴム分散液より製造される。ゴム分散液が強化材料の分散液を含み、それによってこの強化成分の種類および量が完成ラテックス発泡体の特性に大きく影響することは、好都合であることが多い。一般に、ラテックス発泡体は、特に特定のラテックス発泡体物品が使用される温度範囲において、高弾性を有することが要求される。さらに、この弾性は、長期の圧迫中や、特に連続使用においても、損なわれてはならない。このことは、マットレスや枕のようなラテックス発泡体物品に特に興味深い。従って、通常使用される温度範囲における圧縮永久ひずみは、可能な限り小さくあるべきである。さらに、過去には、圧縮されたラテックス発泡体物品の回復はできるだけ早いこと、即ちヒステリシスができるだけ小さいことが有利であると考えられていた。ラテックス発泡体にさらに要求されることは、引張強度が高いことおよび破断点伸びが大きいことである。さらに、使用しなければならないゴム分散液の量に関して、発泡体物品をできるだけ経済的に製造することができるように、発泡体の所定の硬度で、その濃度はできるだけ低くあるべきである。

【0003】

独国特許GB-A-1 253 267号には、スチレン/ブタジエンが30/70の共重合体のベースポリマーラテックスおよびスチレン/ブタジエンが70/30の共重合体の強化ラテックスを含むゴム分散液が開示されている。実験データより、70/30のスチレン/ブタジエン比で、圧縮永久ひずみおよび反発特性について、最適な結果が得られることが明らかである。スチレン含量がより少ないかより多い強化ラテックスは、これらの特性のバランスについて不適当であると考えられていた。

【0004】

独国特許GB-A-1 253 267号に記載されたもののような単相強化ラテックスの分散液は、広範な温度範囲にわたって圧縮永久ひずみが低値であるという必要条件を満たさないのが不利であると、独国特許DE-OS-1056364号では考えられた。この引例の教示によれば、全体組成が類似し、2段階バッチ法で製造される多相グラフト共重合体の分散液を使用することによって、よりよい結果が得られる。多相グラフト共重合体分散液のさらなる改良が、欧州特許EP-A-187905号に記載されている。これらのゴム分散液より製造されるラテックス発泡体は、20-70°の全温度範囲において、圧縮永久ひずみが特に低い値を示す。

【0005】

欧州特許EP-A-753530号では、欧州特許EP-A-187905号による多相グラフト共重合体分散液はヒステリシス値が比較的高いことから明らかであるが、これらの分散液から製造されるラテックス発泡体が復元力に乏しいことから、これら分散液は不利であると考えられる。

【0006】

この欠陥を克服するために、顕著なコアシェル構造を有する強化多相ポリマーであって、この構造による粒子が、90-100重量%の芳香族モノビニル化合物および10-0重量%の脂肪族共役ジエンを含む、ガラス転移温度が70℃超の硬い内部相20-75重量%と、30-70重量%の芳香族モノビニル化合物および70-30重量%の脂肪族共役ジエンを含む、ガラス転移温度が20℃未満の軟らかい外部相78-15重量%と、共重合体組成物が硬い相と軟らかい相の組成の間であるこれらの相の間の転移領域2-10重量%とからなる、強化多相ポリマーが教示される。

【0007】

欧州特許EP-A-753530号の実験データより、そこに記載された通りの多相強化ラテックスを使用して製造したラテックス発泡体は、欧州特許EP-A-187905号に記載された強化ラ

10

20

30

40

50

テックスを使用して製造した発泡体より、ヒステリシスがかなり低いことが明らかである。

【0008】

最近において、ラテックス発泡体の高復元力、換言すれば、低ヒステリシス値は、ラテックス発泡体の全ての用途には望ましくないことが判った。このことは、ラテックスのマットレスおよび枕について、特に当てはまる。高復元力は、例えばマットレスを圧縮した後、負荷が除かれた直後に原形に戻ることを意味する。従って、高弾性力は、マットレスを圧縮する負荷に抗する。その結果、高復元力、換言すれば低ヒステリシスのマットレスに横になる人は、体に対して硬い弾性力を経験するであろうし、それにより体の組織が圧迫され血液循環が損なわれる可能性がある。このことは、睡眠の快適性をかなり損なうか、特に病床にある患者にとっては危険でさえあるかもしれない。

10

【0009】

高復元力のポリマーラテックス発泡体で作られた枕の場合、休んでいるかまたは眠っている人は、頭および首に対して堅固な力を経験し、快適ではなく、背中の痛みの主な原因のひとつである筋肉のひずみが起こる可能性がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、所定の所望の硬度において、粘弾性の性質、即ち圧縮された発泡体の弾性力および回復速度が、上述の高復元力のラテックス発泡体の不利点を回避するように調節される、水性ゴム分散液を提供することである。

20

【0011】

本発明のさらなる目的は、以下に述べるように、所定の所望の硬度において、許容される相対的に高いヒステリシスを有するラテックス発泡体となる水性ポリマー分散液を提供することである。

【0012】

さらに、ラテックス発泡体を得るゴム分散液であって、それによりラテックス発泡体の硬度を概ね一定に保ちつつヒステリシスを容易に調節することができる、ゴム分散液を有することは、好都合であろう。

【課題を解決するための手段】

30

【0013】

これらの目的は、驚くべきことに、
a) 51~90重量%のベースラテックスポリマー粒子；および
b) 10~49重量%の、芳香性ビニルモノマーおよび共役ジエンモノマーの構造単位を含む強化ラテックスポリマー粒子であって、
該強化ラテックスポリマー粒子が示差走査熱量測定（DSC）による測定で -25°C ~ 28°C の単一のガラス転移温度（T_g）を有するもの
を含む、水性強化ゴム分散液であって、
重量%がゴム分散液中のポリマー粒子の全重量を基にし、該ベースラテックスポリマー粒子がDSCによる測定で、該強化ラテックス粒子のT_gより低いT_gを有する、ゴム分散液によって達成された。

40

【0014】

さらに、本発明は、ラテックス発泡体を製造するための上記で規定したゴム分散液の使用に関する。

【0015】

さらなる様相によれば、本発明は、
a) 本発明のゴム分散液を発泡性かつ加硫可能なラテックス化合物に混ぜ；
b) 加硫可能なラテックス化合物を発泡させ；
c) 工程b)で得られる発泡体を所望の形状の型につめ；
d) 発泡体構造を安定化し；

50

e) 発泡体を加硫し；および
f) 加硫したラテックス発泡体を型からはずす
ことによる、ラテックス発泡体の製造方法に関する。

【0016】

本発明は、さらなる様相によれば、本発明のゴム分散液から得られるラテックス発泡体を含む物品に関する。

【0017】

欧州特許EP-A-187905号および欧州特許EP-A-753530号に例示される通りの従来技術の教示に反して、本発明のゴム分散液に使用される強化ラテックスポリマー粒子は、2つの区別可能なポリマー相を含まない。従って、本発明の強化ポリマーラテックス粒子は、ポリマー粒子内のモノマー分布に関して絶対的に均一である必要のない、単一のポリマー相を形成する。従って、例えば、ポリマー粒子の半径に沿ったモノマー分布勾配等の、ある種のモノマー分布の変動は、2つの明らかなポリマー相が検出されない限り、本発明に包含される。

【0018】

本発明の強化ラテックスポリマー粒子のこれらの構造的特性は、本発明の粒子が単一のガラス転移温度を有することに最もよく表現され则认为られる。

【0019】

本発明によれば、強化ラテックスポリマー粒子は、示差走査熱量測定(DSC)による測定で、 -25°C ～ 28°C の単一のガラス転移温度(T_g)を有する。好ましくは、本発明の T_g 範囲の上限は、DSCによる測定で、 27°C 、 26°C 、 25°C 、 24°C 、 23°C 、 22°C 、 21°C 、 20°C 、 19°C または 18°C より選択される。好ましい範囲は、 -20°C ～ 25°C 、より好ましくは -15°C ～ 22°C 、最も好ましくは -15°C ～ 20°C である。

【0020】

さらには、本発明の水性強化ゴム分散液は、DSCで測定したベースラテックスポリマー粒子の T_g が、強化ラテックス粒子の T_g より低いことが必要である。好ましくはベースラテックスポリマー粒子と強化ラテックス粒子との T_g の差は少なくとも 25°C であり、好ましくは少なくとも 30°C であり、最も好ましくは少なくとも 35°C である。 ΔT_g は、最大で 79°C であるべきであり、好ましくは最大で 75°C 、最も好ましくは最大で 72°C であるべきである。

【0021】

本発明の強化ラテックスポリマー粒子の単一のガラス転移温度は、芳香性ビニルモノマーの構造単位45-68.5重量%および共役ジエンモノマーの構造単位31.5-55重量%を含む強化ラテックスポリマーを製造することによって、有利に調節することができる。強化ラテックスポリマー粒子は、芳香性ビニルモノマーの構造単位45-67重量%、より好ましくは48-65重量%と、共役ジエンモノマーの構造単位33-55重量%、より好ましくは35-42重量%とを含むことが好ましい。

【0022】

強化ラテックスポリマー粒子を製造するための芳香性ビニルモノマーは、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチル-スチレン、 α -クロロスチレン、4-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、3,4-ジメチル- α -メチルスチレンおよびこれらの組み合わせより選択される。好ましくは、芳香性ビニルモノマーはスチレンである。

【0023】

強化ラテックスポリマー粒子のための共役ジエンは、好ましくは、1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、イソプレン、共役直鎖および分枝ペンタジエンおよびヘキサジエン、およびこれらの組み合わせより選択される。可用性およびコストを考慮すると、1,3-ブタジエンが最も好ましい。

【0024】

本発明の強化ラテックスポリマーは、当業者に知られている通りの、分散媒としての水相における標準的な乳化重合法によって製造することができる。

【0025】

好ましくは、重合に必要な量のモノマーを供給プロセスに添加し、継続的に激しく攪拌することによって水相中で乳化する。乳化重合を開始するため、適当量の開始剤および乳化剤もまた供給プロセスに添加する。モノマーと乳化剤も水性エマルジョンとして同様の方法で添加することができる。あるいは、対応するモノマーの一部を、適合量の開始剤および乳化剤と共に最初に導入し、バッチ反応で重合することができる。次に、モノマー、乳化剤および開始剤の残量を測定し、その後仕込み中に添加する。開始剤、乳化剤およびモノマーの量は、本発明の強化ラテックス粒子の重量平均粒子径が、強化ラテックスの粒径分布について以下に記載した方法で測定して、50～250nm、好ましくは130～160nmになるような方法で、互いに適合させるべきである。

10

【0026】

本発明の強化ポリマーラテックス製造のための反応は、この反応の終点におけるモノマー転化率が少なくとも95%であり、好ましくは98%を超えるような方法で、反応温度、反応時間および供給時間を好適に選択することによって実施され、最も好ましくは転化率は少なくとも99%であるべきである。

【0027】

強化ポリマーラテックスは、好ましくは、慣用的な脂肪酸せっけんおよび／またはロジンせっけんを用いて安定化され、これらの乳化剤のアルカリ度によって分散液のpH値を8～12に上げる。重合は、これらのpH値で起こる。乳化剤の含量は、モノマーの全量に対して、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは2～6重量%である。

20

【0028】

重合には、モノマーの全量に対して、0.05-2重量%の遊離基開始剤を使用するのが有利である。この目的には、全ての可溶性および全ての水溶性アゾ開始剤、過酸化物、ヒドロペルオキシドおよびペルオキシジスルフェートが好適である。重合において、ペルオキシジスルフェートは、好ましくは比較的高温で使用する。他方で、重合が低温で達成される場合は、過酸化物およびヒドロペルオキシドを還元剤と組み合わせて使用するのが好ましい。好適な還元剤は、例えば、重硫酸ナトリウム、アスコルビン酸およびホルムアルデヒド・スルホキシル酸ナトリウムであり、鉄(II)塩との組み合わせも好ましい。重合温度は、典型的には開始剤系によって0～90℃であり、開始剤としてペルオキシジスルフェートを使用する場合は60～85℃が好ましく、レドックス系開始剤を使用する場合は10～17℃が好ましい。

30

【0029】

さらに、分子量および架橋度を制御するため、連鎖移動剤を使用することができる。特に好ましいものは、モノマーの全量に対して0.1-2重量%の脂肪族直鎖または分枝メルカプタンである。

【0030】

本発明に重要なことは、強化ラテックスポリマーを製造するための乳化重合プロセスを、プロセスで得られる最終ラテックス粒子が単一のガラス転移温度を有する単一のポリマー相を構成するような方法で実施することである。上記で説明した通り、ポリマー粒子全体にわたるモノマー分布のある種の変動は許容されるが、例えばコアシェル構造や、DSC

40

【0031】

本発明の強化ポリマーラテックスの固形分は、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%である。

【0032】

本発明の水性強化ゴム分散液は、ベースポリマーラテックスと本発明の強化ポリマーラテックスを、相対量でベースラテックスポリマー粒子51-90重量%と強化ラテックスポリマー粒子10-49重量%になるように混合することによって製造されるが、ここで重量%は

50

ゴム分散液中のポリマー粒子の全重量に対するものである。好ましくは、本発明のゴム分散液は、ラテックスポリマー粒子55-85重量%、より好ましくは58-80重量%、および強化ラテックスポリマー粒子15-45重量%、より好ましくは20-42重量%を含む。

【0033】

混合した後、過剰の水を留去することによって、本発明の水性ゴム分散液の固形分を、分散液の全重量に対して、好ましくは少なくとも55重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、最も好ましくは少なくとも65重量%に調節する。

【0034】

本発明のベースラテックスポリマーは、好ましくは、天然ラテックス、合成スチレン／ブタジエンゴムラテックスおよびそれらの組み合わせより選択される。ベースラテックスとしてスチレン／ブタジエンゴムラテックスを使用した場合、上述の通り、ガラス転移温度は、DSC法で測定した場合、強化ポリマーラテックスのガラス転移温度より低くあるべきである。

【0035】

本発明の好ましい態様では、ベースラテックスポリマーは、スチレン構造単位15-32重量%および1,3-ブタジエン構造単位68-85重量%、好ましくはスチレン構造単位20-30重量%、より好ましくは22-30重量%、および、1,3-ブタジエン構造単位70-80重量%、より好ましくは70-78重量%を含む、スチレン／ブタジエンゴムラテックスであり、ここで重量%は、スチレンおよび1,3-ブタジエン構造単位の全重量に対するものである。

【0036】

本発明の水性強化ゴム分散液は、好ましくはラテックス発泡体の製造に使用される。

【0037】

従って、本発明は、

- a) 本発明のゴム分散液を発泡性かつ加硫可能なラテックス化合物に混ぜ；
 - b) 加硫可能なラテックス化合物を発泡させ；
 - c) 工程b)で得られる発泡体を所望の形状の型につめ；
 - d) 発泡体構造を安定化し；
 - e) 発泡体を加硫し；および
 - f) 加硫したラテックス発泡体を型からはずす
- ことによる、ラテックス発泡体の製造方法にも関する。

【0038】

本発明のゴム分散液を発泡性かつ加硫可能なラテックス化合物に混ぜるため、分散液は、好ましくは、当業者に知られている乳化剤、増粘剤および加硫ペーストと混合する。

【0039】

本発明のゴム分散液の機械的および化学的安定性を増すため、およびゴム分散液の発泡を容易にするため、乳化剤をゴム分散液に添加する。プロセスの必要条件によって、アニオン性、カチオン性または非イオン性界面活性剤を選択することができ、発泡体用途にはアニオン性界面活性剤が好ましい。好ましいアニオン性界面活性剤は、脂肪酸せっけん、高級アルコールスルホン酸エステル塩、およびアルキルアリールまたはアラキシルスルホン酸エステル塩、コハク酸エステル塩およびアミドスルホコハク酸エステル塩である。特に好ましいものは、脂肪酸および樹脂酸のアルカリ金属およびアンモニウム塩およびそれらの組み合わせであり、最も好ましいものは、脂肪酸および樹脂酸のアルカリ金属塩およびそれらの組み合わせである。

【0040】

本発明の発泡プロセスにおいて好ましく使用される加硫ペーストは、硫黄または硫黄化合物、酸化亜鉛、加硫促進剤、および抗劣化剤または界面活性剤のような慣用の添加剤を含む。好適な硫黄化合物の例が、D.C.ブラックレイ(Blackley)の高分子ラテックス(High Polymer Latices)、1巻(1966年)、6972頁に記載されている。

【0041】

好適な加硫促進剤は、D.C.ブラックレイ(Blackley)の高分子ラテックス(High Polymer

10

20

30

40

50

Latices)、1巻(1966年)、73-86頁および高分子科学および工学百科事典(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、14巻、ジョン・ウィレイ・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)、719-746頁(1985年)に記載されている。

【0042】

好適な抗劣化剤は、D.C.ブラックレイ(Blackley)の高分子ラテックス(High Polymer Latexes)、1巻(1966年)、86-89頁に記載されている。

【0043】

加硫ペーストの量は、ゴム分散液の固形分重量に対して、3-15重量%、好ましくは4-12重量%、最も好ましくは4-10重量%が好適に適用される。

【0044】

このようにして得られる発泡性および加硫可能なラテックス化合物は、発泡物品を製造するための当業者に知られているあらゆる方法によって加工することができる。

【0045】

好ましくは、発泡性および加硫可能なラテックス化合物は、ダンロップ(Dunlop)法またはタラレイ(Talalay)法によって加工されるが、ダンロップ法が最も好ましい。

【0046】

発泡物品をダンロップ(Dunlop)法によって製造する場合、適当量のゲル化剤を、容易に混合される加硫可能なラテックス化合物に添加する。ゲル化剤の量は、発泡性化合物の所望のポット寿命によるであろうが、ポット寿命は有利には5~20分に調節すべきである。好ましくは、ダンロップ法では、水性ケイフッ化ナトリウム分散液をゲル化剤として使用する。化合物は最初に発泡することができ、次にゲル化剤を添加し、発泡を継続して、発泡体内部でのゲル化剤の均一な分布、所望のフォーム濃度、および所望のフォーム構造を得る。あるいは、ゲル化剤の添加後、所望のフォーム濃度の安定な発泡体を製造するように、機械的手段を用いて化合物を瞬時に発泡する。その後、発泡したラテックス化合物を所望の形状の型に充填する。通常、密閉金型が使用されるが、時として、例えば靴底など、開放型の型を使用することができる。

【0047】

ダンロップ(Dunlop)法によれば、型におけるフォーム構造は高温でラテックス発泡体をゲル化することによって安定化する。その後、型を加熱するが、密閉金型の場合には好ましくは飽和蒸気で加熱して、ラテックス発泡体を加硫する。加硫後、ラテックス物品を型から外し、要すれば洗浄して乾燥する。

【0048】

あるいは、タラレイ(Talalay)法を使用して本発明のラテックス発泡体を製造してもよい。タラレイ法において、加硫可能なラテックス化合物は、最初に予め発泡して比較的高濃度の発泡体とし、その後型に注ぐ。次に閉塞金型を空けて(evacuated)、ラテックス化合物を発泡し、真空を適用することにより最終的に所望の濃度にし、このようにして型に完全に充填する。型を約-30℃に冷却することによって、発泡体構造を安定化する。その後、二酸化炭素を型に導き、型に圧力をかけて、同時に、凍結した発泡ラテックス化合物のpHを低下させ、ゲル化する。次に発泡体を構造を変えることなくねじり、型を段階的に110℃に加熱して、ラテックス発泡体を加硫する。完全な加硫後、物品を型から外し、任意に洗浄および乾燥する。

【0049】

本発明の発泡された物品は、マットレス、枕、ネック・レスト、覆い、ショック・アブソーバ、靴の成形部品、靴のインサイド・ソール、衣料品のパッド、スポーツウエアのプロテクター、運動用具、自転車のサドル、オートバイのサドル、家具のカバー材料、バンパーおよび自動車ダッシュボードに使用してもよい。

【0050】

本発明のラテックス発泡体は、好ましくは、DIN EN ISO 2439, 2001-02に従って23℃で測定した乾燥フォーム濃度75g/lにおける硬度が150N未満であり、好ましくは120N未満であり、より好ましくは100N未満であり、DIN 53577に従って23℃で乾燥フォーム濃度75g/l

10

20

30

40

50

で測定した場合のヒステリシスは、少なくとも50%、好ましくは少なくとも55%、より好ましくは少なくとも60%である。

【0051】

以下の実施例は、例示の目的にのみ提供されるものであって、これらの実施例は添付の特許請求の範囲において規定される通りの本発明を制限するように解釈すべきではない。

【実施例】

【0052】

測定方法：

以下の測定方法を用いて、本発明のゴム分散液およびラテックス発泡体の物理的パラメータを定量した。Tg、粒径分布、発泡体硬度および発泡体のヒステリシスを以下の通り測定する。特許請求の範囲を含む明細書全体に挙げられたすべてのデータは、以下に挙げた詳細な説明に従って測定する。従って、測定方法の記述は、実施例のみに限定されない。

【0053】

1. ガラス転移温度

ガラス転移温度は、DIN 53765に従って測定した。従来のDSCシステムを使用する（メットラー・トレド・モデル(Mettler Toledo Model) DSC 30）。サンプルを皿に滴加する。次にサンプルと空の対照用の皿をDSCのオープン内に置く。DSCオープンを閉め、サンプル調整の温度プログラムを開始する。プログラムは30℃で始める。加熱速度は20K/分である。最高温度は160℃であり、その温度を10分間保持する。サンプルを-20℃に冷却し、再度20℃まで加熱する。その後、DSC測定を開始する。温度プログラムは-120℃で開始する。加熱速度は20K/分である。最高温度は180℃である。既知のTgデータを備えるメットラー・トレド・スター(Mettler Toledo Star)システムにより、原データを収集し処理する。最後にオープンを再度室温まで冷却する。

【0054】

2. 粒径分布

粒径分布は、ポリマーラボラトリーズ(Polymer Laboratories)の粒径分布分析器で測定する。試験中のサンプルおよび低分子マーカ溶液を、溶離液の流れが妨げられないよう、二箇所の電氣的に作動される弁より導入する。サンプルの成分は「カートリッジ」内のHCDメカニズムによって分離され、それらの濃度をUV検出器で測定する。このシステムは、一連の粒径標準を使用してキャリブレートする。

【0055】

3. 硬度

ラテックス発泡体の硬度は、DIN EN ISO 2439:2001/02に従って測定し、その後、方法Aに従って圧入硬度指数の測定をした。

【0056】

この方法は、以下の例外がある。

サンプルの寸法を、一辺の長さが280±2mm、サンプルの厚さが28±2mmの正方形に変更した。

サンプルの調整を以下の通り実施した。

調製後、サンプルを測定槽において23℃で16時間調整した。

乾燥フォーム濃度75g/dm³に標準化。

【0057】

硬度を、以下の等式に従って、75g/dm³での硬度に正規化する：

$$A_{75} = \frac{148,239}{0,0099 \sigma^2 + 2,1575 \sigma - 69,261} A_x$$

ここで、A_xは、上述の方法に従って得られた測定硬度であり、σは測定された発泡体のg/dm³で表した実際の濃度である。

【0058】

4. ヒステリシスの測定

ヒステリシスは、以下の変更を伴うDIN 53577 1988-12に従って測定する。

サンプルの寸法は以下の通りである：

一辺の長さが $60 \pm 2\text{mm}$ 、サンプルの厚さが $28 \pm 2\text{mm}$ の正方形

3つのサンプルに代わり、2つのサンプルについてヒステリシスを測定し、サンプルを測定槽において 23°C で16時間調整する。

【0059】

参考例1：スチレン対1,3-ブタジエンの構造単位比が80/20である強化ラテックス：

反応器に、オレイン酸カリウム1.75g、水酸化ナトリウム2.8gおよび脱イオン水1225.0g中の過硫酸アンモニウム0.350gより成る溶液を入れる。反応器を窒素で3回パージする。混合物を 75°C に加熱し、温度を一定に保つ。その後、脱イオン水7.98gに溶解した過硫酸アンモニウム0.42gの供給を開始する。単位時間あたりに添加される溶液の量は、0.420g/分である。この供給の出発点は、0分である。5分時点で、さらに2成分の供給を同時に開始する。第一の成分はブタジエン26.950gより成る。供給速度は1.797g/分である。第二の成分は、スチレン107.8g中のトードデシルメルカプタン0.385gより成る。供給速度は7.212g/分である。20分時点で、過硫酸アンモニウム、ブタジエンおよびスチレンの供給を停止する。反応器内部温度を15分以内に 81°C まで加熱し、その後一定に保持する。

【0060】

次に、脱イオン水96.425gに溶解した過硫酸アンモニウム5.075gの供給を開始する。供給速度は0.312g/分である。供給は35分時点で開始する。35分時点で、4つの他の成分の供給を同時に開始する。第一の成分は、ブタジエン673.05gより成る。供給速度は2.137g/分である。第二の成分は、スチレン2692.2g中のトードデシルメルカプタン10.115gより成る。供給速度は8.579g/分である。第三の成分は脱イオン水1086.12g中に溶解したオレイン酸カリウム109.025gより成る。供給速度は3.102g/分である。第四の成分は脱イオン水1032.15gより成る。供給速度は3.277g/分である。350分時点で、ブタジエン、スチレン、水およびオレイン酸カリウムの供給を停止する。360分時点で、過硫酸アンモニウムの供給を停止する。反応器内部温度を360分時点から20分以内に 87°C まで加熱し、一定に保持する。360分時点で、2成分の供給を同時に開始する。第一の成分は脱イオン水198.17gに溶解した過硫酸アンモニウム10.43gより成る。供給速度は1.018g/分である。第二の成分は、脱イオン水165g中のオレイン酸カリウム35gより成る。供給速度は3.333g/分である。420分時点で、オレイン酸カリウムの供給を停止する。565分時点で過硫酸アンモニウムの供給を停止する。565分時点で、脱イオン水165g中のオレイン酸カリウム35gの溶液の供給を開始する。供給速度は3.333g/分である。625分時点でオレイン酸カリウムの供給を停止する。

【0061】

混合物は625分時点から60分以内に 25°C まで冷却し、一定に保持する。625分時点で、脱イオン水31.5g中に溶解した水酸化ナトリウム3.5gの供給を開始する。供給速度は2.333g/分である。640分時点で、水酸化ナトリウムの供給を停止する。最終的に、ラテックスは固体含量49.5%である。

【0062】

DSC測定により、 47°C で単一の T_g を得た。

【0063】

参考例2：スチレン対1,3-ブタジエンの構造単位比が70/30である強化ラテックス：

反応器に、オレイン酸カリウム4.2g、水酸化ナトリウム10.5gおよび脱イオン水1925.0g中の過硫酸アンモニウム0.735gより成る溶液を入れる。反応器を窒素で3回パージする。混合物を 75°C に加熱し、温度を一定に保持する。その後、脱イオン水16.625gに溶解した過硫酸アンモニウム0.875gの供給を開始する。単位時間あたりに添加される溶液の量は、0.875g/分である。この供給の出発点は、0分である。5分時点で、さらに2成分の供給を同時に開始する。第一の成分はブタジエン40.390gより成る。供給速度は2.693g/分である。第二の成分は、スチレン94.220gより成る。供給速度は6.281g/分である。20分時点で

、過硫酸アンモニウム、ブタジエンおよびスチレンの供給を停止する。反応器内部温度を15分以内に81℃まで加熱し、その後一定に保持する。

【0064】

次に、脱イオン水665.0gに溶解した過硫酸アンモニウム35.0gの供給を開始する。供給速度は1.818g/分である。供給は35分時点で開始する。35分時点で、3つの他の成分の供給を同時に開始する。第一の成分は、ブタジエン1009.61gより成る。供給速度は2,692g/分である。第二の成分は、スチレン2355.78gより成る。供給速度は6.282g/分である。第三の成分は脱イオン水553.315g中に溶解したオレイン酸カリウム106.085gより成る。供給速度は1.758g/分である。ブタジエン、スチレンおよびオレイン酸カリウムの供給は410分時点で停止する。過硫酸アンモニウムの供給を420分時点で停止する。

10

【0065】

反応器内部温度を420分時点から20分以内に87℃まで加熱し、一定に保持する。420分時点で、2成分の供給を同時に開始する。第一の成分は脱イオン水306.565gに溶解した過硫酸アンモニウム16.135gより成る。供給速度は1.574g/分である。第二の成分は、脱イオン水247.5g中のオレイン酸カリウム52.5gより成る。供給速度は3.333g/分である。510分時点でオレイン酸カリウムの供給を停止する。625分時点で、過硫酸アンモニウムの供給を停止する。

【0066】

混合物は625分時点から60分以内に25度まで冷却し、一定に保持する。625分時点で、脱イオン水120.645g中に溶解した水酸化ナトリウム13.405gの供給を開始する。供給速度は4.468g/分である。655分時点で、水酸化ナトリウムの供給を停止する。最終的に、ラテックスは固体含量49.4%である。

20

【0067】

DSC測定により、30℃で単一のT_gを得た。

【0068】

参考例3：スチレン対1,3-ブタジエンの構造単位比が65/35である強化ラテックス：

反応器に、オレイン酸カリウム4.2g、水酸化ナトリウム10.5gおよび脱イオン水1925.0g中の過硫酸アンモニウム0.735gより成る溶液を入れる。反応器を窒素で3回パージする。混合物を75℃に加熱し、温度を一定に保持する。その後、脱イオン水16.625gに溶解した過硫酸アンモニウム0.875gの供給を開始する。単位時間当たりに添加される溶液の量は、0.875g/分である。この供給の出発点は、0分である。5分時点で、さらに2成分の供給を同時に開始する。第一の成分はブタジエン47.11gより成る。供給速度は3.141g/分である。第二の成分は、スチレン87.5gより成る。供給速度は5.833g/分である。20分時点で、過硫酸アンモニウム、ブタジエンおよびスチレンの供給を停止する。反応器内部温度を15分以内に81℃まで加熱し、その後一定に保持する。

30

【0069】

次に、脱イオン水665.0gに溶解した過硫酸アンモニウム35.0gの供給を開始する。供給速度は1.818g/分である。供給は35分時点で開始する。35分時点で、3つの他の成分の供給を同時に開始する。第一の成分は、ブタジエン1177.89gより成る。供給速度は3.141g/分である。第二の成分は、スチレン2187.5gより成る。供給速度は5.833g/分である。第三の成分は脱イオン水553.315g中に溶解したオレイン酸カリウム106.085gより成る。供給速度は1.758g/分である。ブタジエン、スチレンおよびオレイン酸カリウムの供給を410分時点で停止する。過硫酸アンモニウムの供給を420分時点で停止する。

40

【0070】

反応器内部温度を420分時点から20分以内に87℃まで加熱し、一定に保持する。420分時点で、2成分の供給を同時に開始する。第一の成分は脱イオン水306.565gに溶解した過硫酸アンモニウム16.135gより成る。供給速度は1.574g/分である。第二の成分は、脱イオン水247.5g中のオレイン酸カリウム52.5gより成る。供給速度は3.333g/分である。510分時点でオレイン酸カリウムの供給を停止する。625分時点で、過硫酸アンモニウムの供給を停止する。

50

【0071】

混合物は625分時点から60分以内に25度まで冷却し、一定に保持する。625分時点で、脱イオン水120.645g中に溶解した水酸化ナトリウム13.405gの供給を開始する。供給速度は4.468g/分である。655分時点で、水酸化ナトリウムの供給を停止する。最終的に、ラテックスは固体含量49.4%である。

【0072】

DSC測定により、20℃で単一のT_gを得た。

【0073】

実施例1～5および比較例1～10

水性強化ゴム分散液を調製するため、参考例1（比較例1～5）、参考例2（比較例6～10）および参考例3（実施例1～5）による強化ラテックスを、下の表1に明記した相対量のベースラテックスと混合した。

10

【0074】

ベースラテックスとして、以下の特徴を有するスチレン/ブタジエンラテックスを使用した（総固体含量約67%、pH約10.5、T_g約-50℃）。これにより得られる水性強化ゴム分散液の固体含量を、過剰の水を留去することによって、分散液の全重量に対して63重量%に調整した。

【0075】

水性強化ゴム分散液それぞれ389.6gをを秤量し、オレイン酸カリウム10.8gを17.5%水溶液として、カルボキシメチルセルロースナトリウム24.5gの2.5%水溶液（ヘルクレス社（Hercules GmbH）のブラノース（Blanose）NA-CMCタイプ12M 31P）、およびヴェゼルランド・テクスティルケミエ（Weserland Textilchemie）より入手される60%固体加硫ペースト・ズプロテックス（Suprotex）UGB36.8gと共に、ホバート・プラネタリー・ミキサー（Hobart Planetary Mixer）（タイプN50）のボウルに入れた。別の容器に、25%ケイフッ化ナトリウム水分散液23.1gを秤量した。ミキシングボウル中の水性強化ゴム分散液を、ホバート・プラネタリー・ミキサーを使用し、乾燥フォーム濃度約75g/lに対応する湿潤フォーム濃度約112g/lに達するまで発泡させた。

20

【0076】

その後、ケイフッ化ナトリウム分散液ゲル化剤を添加し、2分間混合を続けて、発泡体および均質の発泡体構造内にゲル化剤を均一に分布させた。

30

【0077】

実施例に従って各組成物よりこのように得られたラテックス化合物を、290mmx290mmx28mmの型に充填した。型をシールし、内容物を飽和水蒸気を用いて100℃で20分間加硫した。加硫発泡体を型から外し、洗浄し、強制循環オーブン中120℃で90分間乾燥した。

【0078】

その後、サンプルを調整し、測定方法について上記の通り測定した。実際のフォーム濃度を測定し、フォーム濃度75g/dm³についての上記の式に従って硬度を標準化した。

【0079】

結果を以下の表1に挙げる。

【0080】

40

【表 1】

実施例	RL-部分[%]	補正硬度[N] 23° C	ヒステリシス[%] 23° C
1	40.5	103	84.9
2	32.9	91	76.3
3	30.4	95	65.3
4	25.4	94	58.5
5	20.4	98	54.7
C1	40.5	/	/
C2	32.9	1152	/
C3	30.4	642	84.8
C4	25.4	297	70.5
C5	20.4	219	53.9
C6	40.5	1489	/
C7	32.9	390	85.6
C8	30.4	345	81.3
C9	25.4	199	69.2
C10	20.5	166	55.0

RL = 強化ラテックス

/ = 測定不能

【0081】

表1の実験データに見られる通り、本発明の水性ゴム分散液は、乾燥フォーム濃度75g/dm³において所望の硬度である約100Nを有するラテックス発泡体となるが、これは所望の硬度の上限である150Nをかなり下回る。同時に、加硫発泡体は、54.7～84.9%のヒステリシスを呈し、これもまた目標の下限である最小50%を上回る。結果として、得られるラテックス発泡体は硬度の要件を満たし、所望の粘弾性特性を示す。

【0082】

比較例に見られる通り、適切なヒステリシス値は得られるが、これらの発泡体の硬度は目標値である150N未満をかなり上回る。従って適切な粘弾性挙動は、許容されない高硬度の比較分散液を用いてのみ達成され得る。

【0083】

高レベルの比較強化ラテックスでは、硬度および／またはヒステリシスは測定すらできない。

【0084】

さらに、本発明の加硫ラテックス発泡体の硬度は、強化ラテックスのレベルに事実上依

10

20

30

40

50

存せず、一方ヒステリシスは強化ラテックスレベルの上昇に伴って増加し、その結果、本発明のポリマー分散液を使用すると、強化ラテックスの適当なレベルを選択することによって、粘弾性特性が所与の発泡体硬度で容易に調整できることが、実験データより明らかである。

【0085】

対照的に、比較ポリマー分散液を使用すると、硬度は強化ラテックスのレベルの上昇に伴って増加し、その結果、所望の粘弾性特性が特異的なレベルの強化ラテックスを用いて調整されるならば、発泡体は許容されない硬度となり、使用に適さない製品となるであろう。

フロントページの続き

(72)発明者 ショルテン クリシュトフ

ドイツ連邦共和国 4 5 8 7 9 ゲルゼンキルヒェン デュッペルシュトラッセ 7

(72)発明者 シュヴェンツファイエル ハンス ペーター

ドイツ連邦共和国 4 6 2 8 6 ドルシュテン ツーム オシュテンドルフエル カンプ 4 5

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開昭63-243147 (JP, A)

特開平11-092595 (JP, A)

特表2003-531249 (JP, A)

特開2004-300302 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14