

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4966727号
(P4966727)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(51) Int. Cl.		F I			
CO8J	9/10	(2006.01)	CO8J	9/10	CES
CO8L	31/04	(2006.01)	CO8L	31/04	S
CO8K	5/43	(2006.01)	CO8K	5/43	

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-114556 (P2007-114556)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成19年4月24日 (2007.4.24)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2008-266525 (P2008-266525A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成20年11月6日 (2008.11.6)	(74) 代理人	100103517
審査請求日	平成21年11月16日 (2009.11.16)		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	小泉 貴嗣
			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
		審査官	芦原 ゆりか

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、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、融点が40以上のアミン化合物(尿素化合物を除く。)および有機過酸化物を含み、

前記アミン化合物の配合割合が、前記4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)100重量部に対して、5重量部以上であることを特徴とする、充填発泡用組成物。

【請求項2】

前記アミン化合物が、ジシアンジアミド類および/またはジシクロヘキシルアミン塩類を含むことを特徴とする、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。

例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジクミルパーオキサイドおよびジシクロヘキシルアミン(融点: -0.1)からなる充填発泡用組成物を調製し、これを160 で20分加熱して発泡させることが提案されている(例えば、特許文献1参照。)

【特許文献1】特開2005-97586号公報(表2の比較例5)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかるに、充填発泡用組成物の発泡において、通常、自動車の焼付塗装時の乾燥ライン工程の熱を利用するところ、充填発泡用組成物の配置によっては、上記した温度に加熱されない場合がある。そのような場合には、特許文献1の充填発泡用組成物では、十分な発泡倍率が得られず、中空部材の内部空間を隙間なく充填できないという不具合がある。

さらに、特許文献1の充填発泡組成物では、調製後、これを長期にわたり貯蔵して、その後発泡させる場合には、優れた貯蔵安定性を確保できず、発泡倍率が低下するという不具合がある。

【0004】

本発明の目的は、良好な貯蔵安定性を確保できながら、低温での加熱により十分に発泡させることのできる充填発泡用組成物、これが用いられる充填発泡部材、および、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】

【0005】

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、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、融点が40 以上のアミン化合物(尿素化合物を除く。)および有機過酸化物を含み、前記アミン化合物の配合割合が、前記4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)100重量部に対して、5重量部以上であることを特徴としている。

【0006】

また、本発明の充填発泡用組成物では、前記アミン化合物が、ジシアンジアミド類および/またはジシクロヘキシルアミン塩類を含むことが好適である。

また、本発明の充填発泡部材は、上記した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。

【0007】

また、本発明の充填用発泡体は、上記した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】

【0008】

本発明の充填発泡用組成物では、低温での加熱により十分に発泡させることができる。しかも、高温高湿下での良好な貯蔵安定性を確保できるので、高温高湿下における長期貯蔵後においても、発泡倍率の低下を防止することができる。

そのため、本発明の充填発泡用組成物および充填発泡部材では、発泡倍率の低下が少ない充填用発泡体を、中空部材にほぼ隙間なく充填させることができる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の充填発泡用組成物は、ポリマー、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、アミン化合物および有機過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(EVA)、オレフィン樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなど)、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)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)などのゴムなどが挙げられる。好ましくは、EVAが用いられる。EVA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。

10

【0010】

4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)(略称:OBSH)は、ポリマーを発泡させるための発泡剤である。OBSHを用いると、充填性、および、発泡後における充填用発泡体の中空部材に対する接着性が良好となる。

OBSHの配合割合は、特に限定されないが、ポリマー100重量部に対して、例えば、5~30重量部、好ましくは、10~25重量部である。OBSHの配合割合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、OBSHの配合割合がこれより多いと、配合割合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。

20

【0011】

本発明において、アミン化合物は、尿素化合物を除く、融点が40以上の1級アミノ基(-NH₂)または2級アミノ基(>NH)を有する有機化合物(発泡助剤)であり、OBSHの分解温度を低下させるために配合される。

1級アミノ基を有する有機化合物としては、例えば、ジシアンジアミド類などが挙げられ、より具体的には、ジシアンジアミドが挙げられる。

【0012】

2級アミノ基を有する有機化合物としては、例えば、ジシクロヘキシルアミン塩類が挙げられる。

30

ジシクロヘキシルアミン塩類は、例えば、ジシクロヘキシルアミン(塩基成分)と、酸成分とから形成される化合物である。酸成分としては、例えば、エタノールなどの1価アルコールや、エチレングリコールなどの多価アルコールなどのアルコール、例えば、塩酸、硝酸、臭化水素酸(HBr)、ヨウ化水素酸(HI)、硫酸などの無機酸、例えば、酢酸などの有機酸などが挙げられる。これら酸成分のうち、好ましくは、アルコールが挙げられ、さらに好ましくは、多価アルコール、とりわけ好ましくは、エチレングリコールが挙げられる。

【0013】

これらアミン化合物のうち、好ましくは、ジシアンジアミドや、エチレングリコールのジシクロヘキシルアミン塩が挙げられる。

40

また、アミン化合物は、一般に市販されているものを用いることができ、例えば、ジシアネックス325(ジシアンジアミド、Air Products & Chemicals, Inc社製)やノックマスターEGS(エチレングリコールのジシクロヘキシルアミン塩80%および長鎖アルキルアルコール20%の混合物、大内新興化学社製)などが用いられる。

【0014】

これらアミン化合物は、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。

アミン化合物の融点は、40以上、好ましくは、50以上、さらに好ましくは、60以上であり、通常、250以下である。

アミン化合物の融点が40に満たない場合には、混練物(混和物)の調製において、

50

アミン化合物が蒸発（揮発）して、加熱による発泡時においてOBSHの分解温度を低下させることができず、高い発泡倍率を得ることができない。

【0015】

アミン化合物の配合割合は、OBSH100重量部に対して、5重量部以上、好ましくは、10重量部以上であり、例えば、200重量部以下、好ましくは、180重量部以下、さらに好ましくは、130重量部以下である。

アミン化合物の配合割合が5重量部より少ない場合には、OBSHの分解温度を低下させることができず、高い発泡倍率を得ることができない。

【0016】

一方、アミン化合物の配合割合が200重量部より多い場合には、必要以上に配合することとなって、OBSHの分解温度を所定温度（例えば、130）以下に低下させることができないため、コストデメリットを生ずる場合がある。また、200重量部を超える場合には、臭気を発生する場合がある。さらに、200重量部を超える場合には、発泡倍率を低下させる場合がある。

【0017】

なお、本発明において、アミン化合物には、尿素化合物が含まれない。アミン化合物に尿素化合物が含まれる場合には、充填発泡用組成物の貯蔵安定性が低下して、長期貯蔵後における発泡倍率が低下する。そのような尿素化合物としては、例えば、尿素、または、尿素の誘導体が挙げられる。

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って、例えば、加熱により分解され、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って、例えば、ジクミルパーオキシド（DCP）、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。好ましくは、DCPが挙げられる。

【0018】

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。

有機過酸化物の配合割合は、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、1~7重量部である。有機過酸化物の配合割合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割合がこれより多いと、過度に架橋して、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。

【0019】

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、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添加させることができる。

そして、本発明の充填発泡用組成物は、上記した各成分を、上記した配合割合で配合し、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、OBSHの分解が少ない温度条件下（例えば、80~110）で、混練して、混練物として調製することができる。

【0020】

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、 $0.5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、さらには、 $0.8 \times 10^4 \sim 1.2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 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。

【0021】

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

10

20

30

40

50

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OBSH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。

【0022】

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、 $0.05 \sim 0.2 g/cm^3$ 、好ましくは、 $0.07 \sim 0.11 g/cm^3$ であり、また、発泡時の発泡倍率（体積発泡倍率）が、例えば、8倍以上、好ましくは、9～15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ほぼ隙間なく充填することができる。

【0023】

また、このようにして得られる本発明の充填用発泡体は、後述するように高温高湿下での長期貯蔵後における発泡倍率が、調製直後の発泡倍率に比べて、例えば、65%以上、好ましくは、80～110%である。

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。

【0024】

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。

【0025】

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。

【0026】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 2 7 】

なお、このピラー 2 は、断面略凹状のインナパネル 4 およびアウトパネル 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 およびアウトパネル 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。

【 0 0 2 8 】

その後、この方法では、その後の焼付塗装時の乾燥ライン工程での熱を利用して、通常、例えば、160 以上、好ましくは、180 以上で、ピラー 2 を加熱するところ、充填発泡部材 P が設置されたピラー 2 の部位によっては、充填発泡部材 P が上記温度にまで加熱されず、例えば、140 未満、好ましくは、160 未満（例えば、130 ~ 150）までしか加熱されない場合がある。

【 0 0 2 9 】

しかしながら、このような加熱によっても、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 を形成でき、この充填用発泡体 6 によってピラー 2 の内部空間をほぼ隙間なく充填することができる。

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。

【 0 0 3 0 】

そして、このような充填発泡用組成物 1 は、OBSH および融点が 40 以上のアミン化合物（尿素化合物を除く。）を含み、かつ、アミン化合物の配合割合が、OBSH 100 重量部に対して、5 重量部以上であるので、低温での加熱により十分に発泡させることができる。

また、充填発泡用組成物 1 を調製した後、または、これを用いて充填発泡部材 P を作製した後、ユーザーが使用する（充填させる）までには、長期間貯蔵される場合がある。しかし、充填発泡用組成物 1 は、調製後における高温高湿下での良好な貯蔵安定性を確保することができる。そのため、たとえ高温高湿下における長期貯蔵後においても、発泡倍率の低下を防止することができ、ユーザーがピラー 2 の内部空間をほぼ隙間なく充填することができる。

【実施例】

【 0 0 3 1 】

以下に、実施例および比較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。

充填発泡用組成物の調製

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 4 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（OBSH）、発泡助剤（アミン化合物）、架橋剤（有機過酸化物）の各成分を、6 インチミキシングロールを用いて、温度 110、回転数 15 min⁻¹ で、10 分間混練した。その後、90 の熱プレスにてプレス成形し、厚さ 3 mm のシート状に成形した。その後、これを 30 mm x 30 mm に切り出して、試験片を得た。

【 0 0 3 2 】

充填発泡用組成物の評価

(1) 調製直後の発泡倍率

得られた試験片を、130 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 1 に示す。

(2) 高温高湿下での長期貯蔵後における発泡倍率

得られた試験片を、40、92% RH で、20 日間貯蔵した。その後、これを、130 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 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

【 表 1 】

表1	実施例・比較例		融点 (°C)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	ポリマー	発泡剤								
充填発泡用組成物の配合処方	EVA*1		-	100	100	100	100	100	100	100
		OBSH*2		25	25	25	25	25	25	25
		ジシアンジアミド*3	207~212	5	-	-	-	-	-	-
		ジシクロヘキサミン塩*4	60以上	-	5	35	-	-	0.5	-
		ジシクロヘキサミン	-0.1	-	-	-	-	5	-	-
		ジ-n-ブチルアミン	-62	-	-	-	5	-	-	-
架橋剤 (有機過酸化物)	セルペーストK5*5 (尿素系化合物)		135	-	-	-	-	-	-	5
	DCP*6		-	5	5	5	5	5	5	5
体積発泡倍率	調製直後			10.2	9.6	8.4	1.8	5.1	2.5	12.4
	調製から20日貯蔵 (42°C×92%RH) 後			9.5	8.3	7.8	1.7	4.6	2.3	4.6
評価										

*1 EVA: エチレン・酢酸ビニル共重合体

(三井・ティ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HM80NP、OBSH含量80重量%、EPDM含量20重量%)

*3 ジシアンジアミド: ジシアンククス32.5

(Air Products&Chemicals, Inc社製)

*4 ジシクロヘキサミン塩: ノックマスターEGS

(大内新興化学社製、エチレンジグリコールのジシクロヘキサミン塩80%および長鎖アルキルアルコール20%の混合物)

*5 セルペーストK5: 尿素系化合物

(永和化成工業社製、主成分: 尿素)

*6 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%、リチウム+EPDM含量60重量%、1分半減期温度175°C)

【 0 0 3 4 】

なお、表1中の充填発泡用組成物の配合処方の欄における数値は、各成分が配合される重量部数を示す。また、表1中の体積発泡倍率は、体積発泡倍率 = 発泡前の密度 / 発泡後の密度、から求めた。

表1から、融点が40以上のアミン化合物(尿素化合物を除く。)を、OBSH100重量部に対して5重量部の配合割合で配合した実施例1~3では、130の加熱でも

10

20

30

40

50

高い体積発泡倍率を確保しながら、しかも、高温高湿下における長期貯蔵後においても、体積発泡倍率の低下を防止できることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【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】

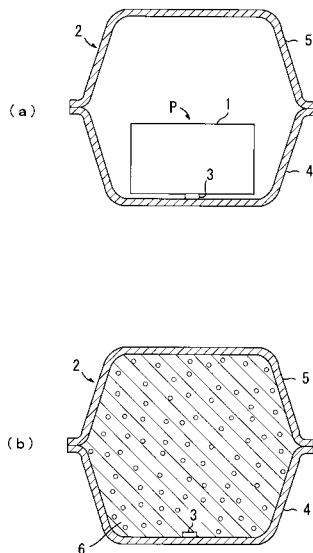
【0036】

- 1 充填発泡用組成物
- 2 ピラー
- 3 取付部材
- 6 充填用発泡体
- P 充填発泡部材

10

【図1】

図1



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-168856(JP,A)
特開2005-97586(JP,A)
特開2000-280378(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00-42
C08L
C08K