



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6 C08J 9/06, 3/24	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/16732 (43) 国際公開日 1995年6月22日 (22.06.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/02081 (22) 国際出願日 1994年12月12日 (12. 12. 94) (30) 優先権データ 特願平5/317098 1993年12月16日 (16. 12. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松本宗之 (MATSUMOTO, Muneyuki) [JP/JP] 岡田圭司 (OKADA, Keiji) [JP/JP] 松尾嘉英 (MATSUO, Yoshihisa) [JP/JP] 内海明美 (UCHIUMI, Akemi) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴木郁男 (SUZUKI, Ikuo) 〒105 東京都港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル806号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : CROSS-LINKED FOAM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 架橋発泡体およびその製造方法 (57) Abstract A cross-linked foam produced by two-stage vulcanization and foaming of a rubber compound comprising (A) a chlorinated ethylene-α-olefin copolymer rubber having a chlorine content of 20-40 wt. % and a Mooney viscosity (ML₁₋₄ at 121 °C) of 10-190, (B) a triazinethiol as a vulcanizer, (C) an alkylammonium halide as a vulcanization accelerator, and (D) a hydrazide blowing agent in such a manner that the vulcanization temperature and time in the first stage are 120-140 °C and 5-10 minutes, respectively, while those in the second stage are 125-160 °C (at least 5 °C higher than that in the first stage) and 5-20 minutes, respectively, and that the expansion ratio is 3-10. The obtained foam can be colored brilliantly, is excellent in weather resistance, flexibility and shape retention, has a good appearance, and is most suitable for wet suits and the like.		

(57) 要約

(A) 塩素含量が20～40重量%であり、ムーニー粘度 $[ML_{1+4} (121^{\circ}C)]$ が10～190である塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム、(B) 加硫剤としてトリアジンチオール類、(C) 加硫促進剤としてアルキルアンモニウムハライドおよび(D) ヒドラジド系発泡剤を含むゴム配合物を、一段目の加硫温度が120～140℃、加硫時間が5～10分間、二段目の加硫温度が125～160℃で一段目の加硫温度より5℃以上高い温度、加硫時間が5～20分間の範囲で、しかも発泡倍率が3～10倍となるように二段階加硫発泡して得られる架橋発泡体。この架橋発泡体は鮮やかな着色が可能で、しかも耐候性、柔軟性および形状保持性に優れ、かつ外観が良好であり、ウェットスーツなどの用途に最適な架橋発泡体である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

明 細 書

架橋発泡体およびその製造方法

5 [技術分野]

本発明は、架橋発泡体およびその製造方法に関する。
さらに詳しくは、鮮やかな着色が可能で、耐候性、柔軟
性および形状保持性に優れ、例えばウェットスーツなど
の用途に最適な架橋発泡体およびその製造方法に関す
る。

10

[背景技術]

従来、ウェットスーツの素材にはクロロプレンゴムの
架橋発泡体が使用されている。クロロプレンゴムの架橋
発泡体は柔軟で、形状保持性に優れており、ウェット
15 スーツの素材としては適している。ところが、近年ファ
ッション性のニーズが強まり、従来の黒色のものに代っ
て明色のものに対する強いニーズがある。そこでクロロ
プレンゴムの架橋発泡体から明色製品を製造すると、耐
候性が不足するため、太陽光の下でヒビが入るなどの問
題点がある。

15

20

一方、耐候性に優れた架橋発泡体としてクロロスル
フォン化ポリエチレンの架橋発泡体が知られているが、こ
の架橋発泡体は樹脂的で柔軟性が不足し、かつ形状保持
性に劣るため、柔軟性および形状保持性の要求される用
途には使用できない。

25

ところで、特開平 1 - 2 6 6 1 5 1 号には、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムを加硫、発泡した発泡体が記載されている。この発泡体は肌が良好で経時後も初期の柔らかさ、強度を保持し、機械油に接触しても大きな膨潤を示さない特長を有するが、ウェットスーツのようなファッション性および機能性が共に要求される用途に対しては必ずしも十分ではなく、場合によっては発泡が不均一であったり、加硫、発泡後に発泡体が萎縮して、表面に微細なシワなどの外観不良が生じることがあるほか、発泡が十分に進行しないことがあるなどの問題点がある。

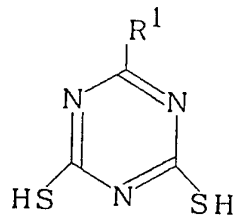
[発明の開示]

本発明の目的は、鮮やかな着色が可能で、しかも耐候性、柔軟性および形状保持性に優れ、かつ外観の良好な架橋発泡体、およびその製造方法を提供することである。

本発明は次の架橋発泡体およびその製造方法である。

- (1) (A) 塩素含量が 20 ~ 40 重量%であり、ムーニー粘度 [$ML_{1+4} (121^{\circ}C)$] が 10 ~ 190 である塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムと、

- (B) 一般式 [1]



... [1]

5

10

(式中、 R^1 は $-NR^2R^3$ 、 $-OR^2$ または $-SR^2$ を表し、ここで R^2 および R^3 はそれぞれ水素原子、未置換もしくは置換アルキル基、または未置換もしくは置換アリール基を表す。)

で表されるトリアジンチオール類と、

(C) アルキルアンモニウムハライドと、

(D) ヒドラジド系発泡剤と

15

を含有する架橋発泡用組成物を、

一段目の加硫温度が $120 \sim 140^\circ\text{C}$ 、加硫時間が $5 \sim 10$ 分間、二段目の加硫温度が $125 \sim 160^\circ\text{C}$ で一段目の加硫温度より 5°C 以上高い温度、加硫時間が $5 \sim 20$ 分間の範囲で、二段階加硫発泡した発泡倍率が $3 \sim 10$ 倍の架橋発泡体。

20

(2) (A) 塩素含量が $20 \sim 40$ 重量%であり、ムーニー粘度 $[ML_{1+4} (121^\circ\text{C})]$ が $10 \sim 190$ である塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムと、

25

(B) 前記一般式 [1] で表されるトリアジンチオー

ル類と、

(C) アルキルアンモニウムハライドと、

(D) ヒドラジド系発泡剤と

を含有する架橋発泡用組成物を、

5 一段目の加硫温度が120～140℃、加硫時間が
5～10分間、二段目の加硫温度が125～160℃
で一段目の加硫温度より5℃以上高い温度、加硫時間
が5～20分間の範囲で、発泡倍率が3～10倍とな
るように二段階加硫発泡することを特徴とする架橋発
10 泡体の製造方法。

[発明の好適態様]

(塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム)

本発明に使用される塩素化エチレン・ α -オレフィ
ン共重合ゴム(A)は、塩素含有量が20～40重量%、
15 好ましくは25～35重量%であり、ムーニー粘度
[ML₁₊₄ (121℃)]が10～190、好ましくは
20～150、さらに好ましくは30～120である塩
素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムである。

塩素含有量が20重量%未満の場合は架橋が十分でな
20 くなり、結果として形状保持性が悪化する。一方、40
重量%を超えると耐候性の悪化が生じる。またムーニー
粘度が10未満の場合は強度特性が発現せず、一方
190を超えると加工性が著しく低下する。

塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム(A)の塩
25 素化前のエチレン・ α -オレフィン共重合体を構成する

α-オレフィンとしては、炭素数 3 ~ 10 のものが好ましく、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-ペンテン-1、1-オクテン、1-デセンなどがあげられる。これらの中では、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-ペンテン-1、1-ヘキセンが好ましい。

エチレンとα-オレフィンとの割合は、モル基準でエチレン/α-オレフィン = 75/25 ~ 95/5、好ましくは 80/20 ~ 92/8 であることが望ましい。

エチレン・α-オレフィン共重合体は上記の成分の他に、他の重合可能な成分が共重合されていてもよい。他の重合可能な成分としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン等の非共役ジエンなどがあげられる。これらの中では、5-ビニル-2-ノルボルネンが好ましい。他の重合可能な成分の含有量は、エチレンおよびα-オレフィン単位の総重量 100 g に対して、30 ミリモル以下であるのが好ましい。

エチレン・ α -オレフィン共重合体は、上記各成分をランダム重合させて得られる状ゴム重合体である。

塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム(A)は上記エチレン・ α -オレフィン共重合体を塩素化することにより得られる。

塩素化は、例えばエチレン・ α -オレフィン共重合体を粉砕して細粒化し、この細粒を水性懸濁状態にして、約70～90℃の温度で分子状塩素と接触させる方法、四塩化炭素、クロロホルム、テトラクロルエチレンのような塩素に対して安定な溶媒中にエチレン・ α -オレフィン共重合体を溶解し、均一な溶液状態として分子状塩素と接触させる方法、あるいはN-クロルアセトアミド、N-クロルサクシイミド、1,3-ジクロル-5,5-ジメチルヒダントインのような塩素化合物をバンバリ-ミキサーやロールなどでエチレン・ α -オレフィン共重合体中に均一に練込み、塩素を遊離する温度に加熱する方法などによって行われ、特に四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒中で、ラジカル開始剤の存在下に塩素を吹込む方法が好ましい。

塩素化の程度は分子状塩素その他の塩素化剤の使用量、反応時間、反応温度などを適宜選択することにより調節し、前記塩素含有量となるように塩素化する。

塩素化反応後は、次のようにして処理するのが好ましい。水性懸濁状態での塩素化の場合は、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムを水洗することにより、

分子状塩素、副生する塩化水素を除き、乾燥させる。溶液状態での塩素化の場合には、反応溶液を過剰のメタノールなどの塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの貧溶媒中に投入し、沈澱物を濾過し、この溶媒で洗
5 浄し、乾燥させるか、または反応溶液を薄膜状にして、溶媒を熱で除去して乾燥させる。

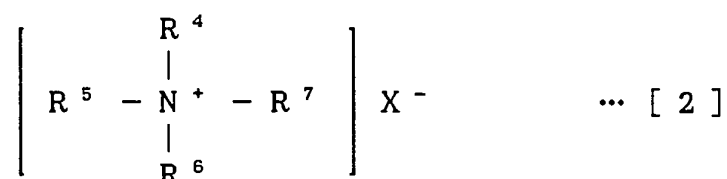
(トリアジンチオール類)

本発明に使用されるトリアジンチオール類(B) は加硫剤として使用されるものである。前記一般式[1]で表
10 されるトリアジンチオール類の具体的なものとしては、トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、2-ジエチルアミノトリアジン-4, 6-ジチオール、2-ジブチルアミノトリアジン-4, 6-ジチオール、2-ヘキシルアミノトリアジン-4, 6-ジチオール、2-フェニル
15 アミノトリアジン-4, 6-ジチオール、2-ブトキシトリアジン-4, 6-ジチオールなどをあげることができる。特に、2-ジブチルアミノトリアジン-4, 6-ジチオールの使用が好ましい。

トリアジンチオール類(B) は塩素化エチレン・ α -オ
20 レフィン共重合ゴム(A) 100重量部に対して1.5 ~ 5重量部、好ましくは2 ~ 4重量部配合するのが望ましい。配合量が1.5重量部未満の場合架橋が十分ではなくなり、結果として形状保持性が悪化する。一方配合量が5重量部を超えると、架橋密度が高くなりすぎるため、
25 架橋発泡体が裂けやすくなる。

(アルキルアンモニウムハライド)

本発明に使用されるアルキルアンモニウムハライド
(C) は加硫促進剤として使用されるものであり、下記一
般式 [2] で表される第 1 級～第 4 級のアルキルアンモ
ニウムハライドである。



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ水素
原子、未置換もしくは置換アルキル基、または未置
換もしくは置換アリール基を表す。X は塩素、臭素
またはヨウ素原子を表す。)

$R^4 \sim R^7$ の未置換もしくは置換アルキル基として
は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基があげられ、また未置
換もしくは置換アリール基としては、炭素数 6 ～ 20 の
アリール基があげられる。

アルキルアンモニウムハライド (C) としては、第 3 級
または第 4 級アルキルアンモニウムハライドが好ましく
、特に第 4 級アルキルアンモニウムハライドが好まし
い。

アルキルアンモニウムハライド (C) の具体的なものと
しては、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、
ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリル
トリメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモ
ニウムブロミドなどが例示できる。特にジステアリルジ

メチルアンモニウムクロリドの使用が好ましい。

アルキルアンモニウムハライド (C) は、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム (A) 100 重量部に対して 1 ~ 10 重量部、好ましくは 2 ~ 5 重量部配合するのが望ましい。配合量が 1 重量部未満の場合架橋速度が十分ではなくなり、結果として柔軟性に優れた架橋発泡体が得られない。一方配合量が 10 重量部を超えると、架橋速度が速くなりすぎるため、配合物の貯蔵安定性が低下して実用的でなくなる。

(ヒドラジド系発泡剤)

本発明に使用されるヒドラジド系発泡剤 (D) としては、従来から発泡体の製造に使用されている公知のヒドラジド系発泡剤が使用できる。このようなヒドラジド系発泡剤 (D) としては、ベンゼンスルフォニルヒドラジド、*p*, *p'*-オキシビス (ベンゼンスルフォニルヒドラジド)、トルエンスルフォニルヒドラジドなどが例示できる。

ヒドラジド系発泡剤 (D) は、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム (A) 100 重量部に対して 5 ~ 25 重量部、好ましくは 7 ~ 20 重量部配合するのが望ましい。配合量が 5 重量部未満の場合発泡倍率が小さくなり、結果として柔軟な架橋発泡体ができない。一方配合量が 25 重量部を超えても、発泡倍率は変わらないため、実用的な意味がない。

前記必須成分 (A) ~ (D) はいずれも前記特開平 1 -

2 6 6 1 5 1 号に例示されているものであるが、前記公報に記載されていた多数の成分の中から、これら (A) ~ (D) を選んで組合わせ、二段階加硫発泡を行うことにより、本発明の目的が達成される。

5 (その他の配合剤)

本発明の架橋発泡体には、これら (A) ~ (D) の必須成分のほかに、意図する加硫物の用途、それに基づく性能に応じてそれ自体公知の配合剤、例えばゴム用補強剤、顔料、充填剤、軟化剤、金属活性化剤、スコーチ防止
10 剤、塩酸吸収剤、老化防止剤、加工助剤などを配合することができる。

特に顔料を配合した場合、鮮やかに着色され、ファッション性に優れた明色の架橋発泡体が得られる。

顔料としては公知のものが使用でき、例えばチタンホワイト、チタンブラック、ベンガラ、カドミウム水銀赤、カドミウム黄、チタンイエロー、群青等の無機顔料；ナフトールグリーン B、フタロシアニングリーン、
15 フタロシアニンブルー、パーマネントレッド 4 R、ファーストエロー G、ファーストエロー 10 G、ジスアゾイエロー G R、ジスアゾオレンジ、ピラゾロンオレンジ、プリリアントスカーレット G、ボルドー 5 B、ピラゾロンレッド、パーマネントカーミン F B 等有機顔料が
20 あげられる。これらの顔料の配合量は製品により異なるが、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム (A) 100 重量部に対して最大 20 重量部、好ましくは最大
25

10 重量部配合するのが望ましい。

前記ゴム用補強剤としては、例えば S R F、G P F、
F E F、M A F、I S A F、S A F、F T、M Tなどの
各種カーボンブラック、微粉けい酸などが適宜用いられ
る。

前記充填剤としては、例えば軽質炭酸カウシウム、重
質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが適宜用いられ
る。

また前記軟化剤としては、例えばプロセスオイル、潤
滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファル
ト、ワセリン等の石油系物質；コールタール、コールタ
ールピッチ等のコールタール類；ヒマシ油、ナタネ油、
大豆油、ヤシ油等の脂肪油；トール油、蜜ロウ、カルナ
ウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、バルミ
チン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステア
リン酸カルシウム等の脂肪酸またはその金属塩；テルペ
ン樹脂、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチック
ポリプロピレン等の高分子物質；ジオクチルフタレー
ト、ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート等の
エステル系可塑剤、エステル系オイル、白色ワセリン、
カーボネート系可塑剤などの可塑剤；ナフテン酸または
その金属石けん、パイン油、ロジンまたはその誘導体、
マイクロクリスタリンワックス、サブ（ファクチス）、
液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チ
オコールなどをあげることができる。

これらの軟化剤の配合量は所望の製品により適宜選択されるが、いずれも塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム(A) 100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下となるように用いるのが望ましい。

前記金属活性化剤としては、酸化マグネシウム、高級脂肪酸亜鉛、鉛丹、リサーチ、酸化カルシウム、ハイドロタルサイトなどが使用できる。これらの金属活性化剤は、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム(A) 100重量部に対して、通常3~15重量部、好ましくは5~10重量部の範囲で用いるのが望ましい。

前記スコーチ防止剤としては、公知のスコーチ防止剤を用いることができ、無水マレイ酸、チオイミド系化合物、スルフェンアミド系化合物、スルフォンアミド系化合物などを例示できる。これらのスコーチ防止剤は、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム(A) 100重量部に対して、通常0.2~5重量部、好ましくは0.3~3重量部の範囲で用いるのが望ましい。

前記塩酸吸収剤としては、周期律表第II A族金属の酸化物および有機酸塩を用いることができ、例えばステアリン酸マグネシウム、マグネシア、ステアリン酸カルシウム、マナセアイト、ハイドロタルサイト、エポキシ化大豆油、エポキシ系塩酸吸収剤などが例示できる。これらの塩酸吸収剤は、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム(A) 100重量部に対して、通常10重量部

以下の量で適宜配合できる。

また本発明の架橋発泡体は、老化防止剤を使用しなくても、優れた耐熱性、耐久性を示すが、老化防止剤を使用すれば、本発明の架橋発泡体を用いた製品の材料寿命を長くすることが可能であることも通常のゴムにおける場合と同様である。この場合に使用される老化防止剤としては、例えばフェニルブチルアミン、N, N' - ジー 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン等の芳香族第二アミン系；ジブチルヒドロキシトルエン、テトラキス [メチレン (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシ) ヒドロシンナメート] メタン等のフェノール系安定剤；ビス [2 - メチル - 4 - (3 - n - アルキルチオプロピオニルオキシ) - 5 - t - ブチルフェニル] スルフィド等のチオエーテル系安定剤；ジブチルチオカルバミン酸ニッケル等のジチオカルバミン酸塩系安定剤などが例示され、これらは単独あるいは 2 種以上の併用で配合することができる。このような老化防止剤の使用量は、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム (A) 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 5 重量部、好ましくは 0.5 ~ 3 重量部の範囲で用いるのが望ましい。

また前記加工助剤としては、通常のゴムの加工に使用されるものが使用でき、リシノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、上記酸のエステル類など、あるいは高級脂肪酸、その塩およびその

エステル類などを例示できる。これらの加工助剤は、塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム (A) 100重量部に対して、通常約10重量部まで、好ましくは約1～5重量部の範囲で用いるのが望ましい。

5 (架橋発泡体の製法)

本発明の架橋発泡体は、次のような方法により製造する。まず、前記 (A)～(D) の必須成分および必要により配合する配合剤を混合して、未加硫のゴム配合物である架橋発泡用組成物を調製する。この場合、必須成分である塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム (A) および必要により配合する配合剤をバンバリーミキサー等のミキサー類を用いて約80～170℃の温度で約3～10分間混練した後、必須成分である (B)～(D) 成分をオープンロール等のロール類を用いて追加混合し、ロール温度約40～80℃で約3～30分間混練して部出し、リボン状またはシート状の未加硫の架橋発泡用組成物を調製するのが好ましい。

このようにして調製した未加硫の架橋発泡用組成物を金型内で二段階で加硫（ステップ加硫）する。金型内加硫に際しては密閉金型を用いたプレス加硫でもよいし、型を用いた缶加硫でもよい、又連続プレス加硫を行なっても良い。

これらのうち、本発明では密閉金型を用いたプレス加硫が好ましい。

25 本発明においては、ステップ加硫は、一段目の加硫温

度が 120 ～ 140℃、好ましくは 125 ～ 135℃、
加硫時間が 5 ～ 10 分、好ましくは 7 ～ 10 分間であ
り、二段目の加硫温度が 125 ～ 160℃、好ましくは
130 ～ 140℃で、一段目の加硫温度より 5℃以上高
い温度、加硫時間が 5 ～ 20 分間で、しかも一段目およ
び二段目全体の発泡倍率が 3 ～ 10 倍、好ましくは 5 ～
10 倍となるように加硫を行う。このように二段階加硫
を行うことにより、発泡も二段階発泡が行われ、架橋発
泡体が製造される。

本発明で製造される発泡体は例えば温度条件を変える
ことにより連続泡とすることもでき、又独立泡あるいは
それらの混成体とすることも出来る。

このようにして得られた架橋発泡体は、発泡が均一で
あり、また常温に冷却された後も萎縮が生じないため、
シワが生じることもなく、外観は良好である。また顔料
を配合することにより鮮やかに着色され、しかも耐候
性、柔軟性および形状保持性に優れている。

[実施例]

次に本発明の実施例について説明する。

実施例 1

まず表 1 に示す配合剤を 4.3 liter バンバリーミキサ
ー（神戸製鋼（株）製）で 5 分間混練し、ダンプアウト
した。次でダンプアウトした混練物を 8 インチオープン
ロール（日本ロール（株）製）に巻き付けた。このとき
のロール表面温度は、前ロール 50℃、後ロール 50℃

であった。このオープンロール上で表 2 に示す配合剤を添加し、5 分間混練した後、厚さ 2 mm で 36 g シート出しし、未加硫ゴムを得た。

表 1

配 合 剤	重量部
塩素化エチレン・1-ブテン共重合ゴム 1)	100.0
ステアリン酸	3.0
ハイドロタルサイト 2)	7.0
炭酸カルシウム	40.0
エステル系オイル 3)	35.0
白色ワセリン 4)	5.0

1) エチレン／1-ブテン (モル比) = 90 / 10

[ML₁₊₄ (121℃) = 40]

塩素含有量 = 27 wt%

2) DHT-6 ; 協和化学 (株) 製、商標

3) ジオクチルフタレート ; 和光純薬 (株) 製

4) 大成興産 (株) 製

表 2

配 合 剤	重量部
2-ジブチルアミノトリアジン-4, 6-ジチオール 1)	3.0
ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド 2)	2.0
ヒドラジド系発泡剤 3)	20.0

1) ZISNET-MP ; 三共化成 (株) 製、商標

2) アーカード 2HTF ; ライオンアクゾ (株) 製、商標

3) N4000 ; 永和化成 (株) 製、商標

次に、シート出しした未加硫ゴムを、まず 100 mm × 100 mm × 3 mm の金型に入れ、100 トンプレス成形機 (KMF 100-1E ; コータキ社製、商標) を用い

て、表 6 に示した 1 段目の条件で加硫・発泡を行った。
さらに、取り出したスポンジを 200 mm × 200 mm ×
6 mm の金型に入れ、同様のプレス成形機を用いて、表 6
の 2 段目の条件で再度加硫・発泡を行い、架橋発泡体を
得た。この架橋発泡体の試験結果を表 6 に示す。

実施例 2

実施例 1 において、表 1 に示す配合剤の代わりに表 3
に示す配合剤を用いた以外は、実施例 1 と全く同様にし
て架橋発泡体を得た。試験結果を表 6 に示す。

表 3

配 合 剤	重量部
塩素化エチレン・1-ブテン共重合ゴム 1)	100.0
ステアリン酸	3.0
ハイドロタルサイト 2)	7.0
タルク 3)	40.0
エステル系オイル 4)	35.0
白色ワセリン 5)	5.0

1) エチレン / 1-ブテン (モル比) = 90 / 10

[ML₁₊₄ (121℃)] = 40

塩素含有量 = 27 wt%

2) DHT-6 ; 協和化学 (株) 製、商標

3) ミストロンペーパータルク ; 日本ミストロン (株)
製、商標

4) ジオクチルフタレート ; 和光純薬 (株) 製

5) 大成興産 (株) 製

比較例 1

実施例 1 において、加硫・発泡条件を表 6 に示した加
硫・発泡条件に変更した以外は、実施例 1 と全く同様
にして架橋発泡体を得た。試験結果を表 6 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、加硫・発泡条件を表 6 に示した加硫・発泡条件に変更した以外は、実施例 1 と全く同様にして架橋発泡体を得た。試験結果を表 6 に示す。

5

比較例 3

実施例 1 において、加硫・発泡条件を表 6 に示した加硫・発泡条件に変更した以外は、実施例 1 と全く同様にして架橋発泡体を得た。試験結果を表 6 に示す。

比較例 4

10

実施例 1 において、表 2 に示す配合剤の代わりに表 4 に示す配合剤を用いた以外は、実施例 1 と全く同様にして架橋発泡体を得た。試験結果を表 6 に示す。

表 4

15

配 合 剤	重量部
2 - ジブチルアミノトリアジン - 4 , 6 - ジチオール	3.0
安息香酸・ピペリジン塩	3.0
ヒドラジド系発泡剤 3)	20.0

3) N 4 0 0 0 ; 永和化成 (株) 製、商標

比較例 5

20

実施例 1 において、表 2 に示す配合剤の代わりに表 5 に示す配合剤を用いた以外は、実施例 1 と全く同様にして架橋発泡体を得た。試験結果を表 6 に示す。

25

表 5

配 合 剤	重 量 部
ジクミルパーオキシド	7.0
トリアリルイソシアヌレート	3.5
ヒドラジド系発泡剤 3)	20.0

5

3) N 4 0 0 0 ; 永和化成 (株) 製、商標

表 6

		加硫・発泡条件 [温度℃×時間分]		発泡倍率 (倍)	結 果 * 1
		1 段 目	2 段 目		
実 施 例	1	130× 7	140× 5	6	良 好
	2	130× 10	135× 20	8	良 好
比 較 例	1	120× 15	140× 5	5	不良 1
	2	115× 3	140× 5	2	不良 2
	3	150× 5	160× 5	4	不良 1
	4	130× 7	140× 5	2	不良 4
	5	130× 7	140× 5	2	不良 3

10

15

* 1 不良 1 : 発泡が不均一である。

不良 2 : 未加硫部分がある。

不良 3 : 発泡が不十分である。

不良 4 : 金型から取出時に萎んだ。

20

表 6 の結果から、加硫、発泡条件が本発明の範囲外にある比較例 1 ~ 3 では、いずれも加硫または発泡が良好に行われなかったことがわかる。また加硫促進剤として安息香酸・ピペリジン塩を用いた比較例 4 では、架橋発泡体は加硫直後にガス抜けを起こし、萎むことがわかる。さらに加硫剤としてジクミルパーオキシドを用いた比較例 5 では、発泡が不十分であることがわかる。これは、ジクミルパーオキシドと、発泡剤が分解するときに生成す

25

るラジカルとが反応して加硫障害を引き起こし、結果として発泡が不十分になったためであると思われる。

〔産業上の利用の可能性〕

本発明の架橋発泡体は、特定の塩素化エチレン・ α -
5 オレフィン共重合ゴム、特定の加硫剤、特定の加硫促進
剤および特定の発泡剤を組合せ、特定の条件で二段階で
加硫して発泡させているので、鮮やかな着色が可能で、
しかも耐候性、柔軟性および形状保持性に優れ、かつ外
観も良好である。

10 従って、本発明の架橋発泡体は、ファッション性、耐
候性、柔軟性および形状保持性の要求される用途、例え
ばウェットスーツ、サーファー用スーツ、スキーウェア
ーなどに好適に使用できる。

15

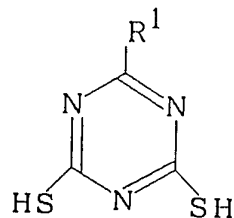
20

25

請求の範囲

(1) (A) 塩素含量が 20 ～ 40 重量%であり、ムーニー
粘度 [ML₁₊₄ (121℃)] が 10 ～ 190 で
ある塩素化エチレン・α-オレフィン共重合ゴム
と、

(B) 一般式 [1]



...[1]

(式中、R¹ は -NR²R³、-OR² または -SR² を表し、ここで R² および R³ はそれぞれ水素原子、未置換もしくは置換アルキル基、または未置換もしくは置換アリール基を表す。)

で表されるトリアジンチオール類と、

(C) アルキルアンモニウムハライドと、

(D) ヒドラジド系発泡剤と

を含有する架橋発泡用組成物を、

一段目の加硫温度が 120 ～ 140℃、加硫時間が 5 ～ 10 分間、二段目の加硫温度が 125 ～ 160℃で一段目の加硫温度より 5℃以上高い温度、加硫時間が 5 ～ 20 分間の範囲で、二段階加硫発泡した発泡倍率が 3 ～ 10 倍の架橋発泡体。

(2) 前記塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム

(A) に用いられる塩素化前のエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムのエチレン単位と α -オレフィン単位との組成比がモル基準でエチレン/ α -オレフィン = 75 / 25 ~ 95 / 5 である請求項 1 記載の架橋発泡体。

(3) 前記塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム

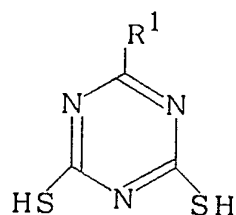
(A) が塩素化エチレン・1-ブテンランダム共重合体である請求項 1 乃至 2 記載の架橋発泡体。

(4) 前記トリアジンチオール (C) が 2-ジブチルアミノトリアジン-4, 6-ジチオールである請求項 1 記載の架橋発泡体。

(5) 前記アルキルアンモニウムハライド (C) がジステアリルジメチルアンモニウムクロリドである請求項 1 記載の架橋発泡体。

(6) (A) 塩素含量が 20 ~ 40 重量% であり、ムーニー粘度 $[ML_{1+4} (121^\circ C)]$ が 10 ~ 190 である塩素化エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムと、

(B) 一般式 [1]



... [1]

(式中、 R^1 は $-NR^2R^3$ 、 $-OR^2$ または
 $-SR^2$ を表し、ここで R^2 および R^3 はそ
 れぞれ水素原子、未置換もしくは置換アルキ
 ル基、または未置換もしくは置換アリール基
 を表す。)

で表されるトリアジンチオール類と、

(C) アルキルアンモニウムハライドと、

(D) ヒドラジド系発泡剤と

を含有する架橋発泡用組成物を、

一段目の加硫温度が $120 \sim 140^\circ\text{C}$ 、加硫時間が
 $5 \sim 10$ 分間、二段目の加硫温度が $125 \sim 160^\circ\text{C}$
 で一段目の加硫温度より 5°C 以上高い温度、加硫時間
 が $5 \sim 20$ 分間の範囲で、発泡倍率が $3 \sim 10$ 倍とな
 るように二段階加硫発泡することを特徴とする架橋発
 泡体の製造方法。

(7) 前記二段階加硫発泡が密閉金型を用いたプレス加硫
 により行われることを特徴とする請求項 6 記載の架橋
 発泡体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/02081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08J9/06, C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08J9/06, C08J3/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 1-266151 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), October 24, 1989 (24. 10. 89), Claim 1; lines 3 to 7, upper left column, Page 2; line 17, lower left column to line 16, lower right column, page 2; line 14, upper left column to line 8, upper right column, Page 3; line 14, lower left column to line 16, lower right column, page 3; lines 16 to 20, upper left column, page 5 (Family: none)	1-7
Y	JP, A, 60-149413 (Nissan Motor Co., Ltd.), August 6, 1985 (06. 08. 85), Claim; line 14, lower left column to line 4, lower right column, page 1; lines 2 to 9, upper left column, page 2 (Family: none)	1-7
A	JP, A, 1-311138 (Hayakawa Gomu K.K.), December 15, 1989 (15. 12. 89), Claims 1, 2; line 16, upper right column to line 14, lower	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 17, 1995 (17. 02. 95)

Date of mailing of the international search report

March 7, 1995 (07. 03. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/02081

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	left column, page 2 (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08J9/06, C08J3/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08J9/06, C08J3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年

日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 1-266151 (三井石油化学工業株式会社), 24.10月.1989 (24.10.89), 請求項1; 第2頁左上欄第3-第7行; 第2頁左下欄第17行-第2頁右下欄第16行; 第3頁左上欄第14行-第3頁右上欄第8行; 第3頁左下欄第14-第3頁右下欄第16行; 第5頁左上欄第16-第20行 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.02.95

国際調査報告の発送日

07.03.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森田ひとみ

印

4 F 9 2 6 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3432

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 60-149413 (日産自動車株式会社), 6. 8月. 1985 (06. 08. 85), 特許請求の範囲; 第1頁左下欄第14行-第1頁右下欄 第4行; 第2頁左上欄第2-第9行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP, A, 1-311138 (早川ゴム株式会社), 15. 12月. 1989 (15. 12. 89), 請求項1; 請求項2; 第2頁右上欄第16行-第2頁左下欄第14行 (ファミリーなし)	1-7