

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6921063号
(P6921063)

(45) 発行日 令和3年8月18日 (2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年7月29日 (2021.7.29)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 9/06 (2006.01)	C O 8 J 9/06 C E P
C O 8 L 101/00 (2006.01)	C O 8 J 9/06 C E R
C O 8 K 5/14 (2006.01)	C O 8 J 9/06 C E S
C O 8 K 5/092 (2006.01)	C O 8 L 101/00
C O 8 K 3/26 (2006.01)	C O 8 K 5/14

請求項の数 10 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-516037 (P2018-516037)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成28年9月28日 (2016.9.28)		ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
(65) 公表番号	特表2018-531306 (P2018-531306A)		Henkel AG & Co. KGaA
(43) 公表日	平成30年10月25日 (2018.10.25)		A
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/073067		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(87) 国際公開番号	W02017/055330		Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany
(87) 国際公開日	平成29年4月6日 (2017.4.6)	(74) 代理人	100106518
審査請求日	令和1年9月27日 (2019.9.27)		弁理士 松谷 道子
(31) 優先権主張番号	15187177.9	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成27年9月28日 (2015.9.28)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多糖類を含む熱膨張性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 少なくとも 1 種の過酸化物架橋性ポリマー、
 (b) 少なくとも 1 種の過酸化物、
 (c) 少なくとも 1 種の多糖類、及び
 (d) 少なくとも 1 種の吸熱性化学発泡剤

を含み、前記発泡剤は、少なくとも 1 種のカルボン酸と少なくとも 1 種の尿素誘導体との混合物である、熱膨張性組成物。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の過酸化物架橋性ポリマー a) は、スチレンーブタジエンブロックコポリマー、スチレンーイソプレンブロックコポリマー、エチレンービニルアセテートコポリマー、官能化エチレンービニルアセテートコポリマー、官能化エチレンーブチルアクリレートコポリマー、エチレンープロピレンージエンコポリマー、エチレンーメチルアクリレートコポリマー、エチレンーエチルアクリレートコポリマー、エチレンーブチルアクリレートコポリマー、エチレンー(メタ)アクリル酸コポリマー、エチレンー2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、エチレンーアクリルエステルコポリマー及びポリオレフィンから選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱膨張性組成物。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種の多糖類は、デンプン及び／又はセルロースであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の熱膨張性組成物。

10

20

【請求項 4】

前記少なくとも 1 種のカルボン酸は、固体の任意に官能化したポリカルボン酸又はその塩から選択されることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の熱膨張性組成物。

【請求項 5】

前記発泡剤は、少なくとも 1 種の重炭酸塩を含むことを特徴する、請求項 1～4 のいずれかに記載の熱膨張性組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 種の尿素誘導体は、式 (I)



[式中、X は、O 又は S を表し、R1、R2 及び R3 は、各々独立に、H、置換若しくは非置換のアルキル、置換若しくは非置換のヘテロアルキル、置換若しくは非置換のシクロアルキル、置換若しくは非置換のアリール、又は $-C(O)-R4$ を表す (R4 は、H、置換又は非置換のアルキルを表す)]

の尿素誘導体から選択されることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の熱膨張性組成物。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の熱膨張性組成物を有することを特徴とする、成形体。

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれかに記載の熱膨張性組成物又は請求項 7 に記載の成形体を使用して、部材において空洞を封止又は充填するための、部材を強化又は補強させるための、及び可動部材を接合するための、方法。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の成形体を、部材へ導入し、次いで 110°C を超える温度に加熱し、熱膨張性組成物を膨張させ、前記部材を封止、充填、強化又は補強させることを特徴とする、部材の空洞を封止又は充填するための、及び部材を強化又は補強させるための、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

部材の空洞を音響的に封止するための、及び／又は、水及び／又は湿気から部材の空洞を封止するための、又は部材を強化又は補強させるための、請求項 7 に記載の成形体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 種の過酸化物架橋性ポリマー、少なくとも 1 種の過酸化物及び少なくとも 1 種の吸熱性化学発泡剤を含む熱膨張性組成物に関し、該組成物を含む成形体に関し、並びにこの種の成形体を使用する部材において空洞を封止又は充填するための、部材、特に中空の部材を強化又は補強するための、及び可動部材を接合するための、方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水分及び汚れは、対応する車体部品の内部からの腐食を導き得るため、現代の車両及び車両部品は、水分及び汚れの侵入を防止するために封止すべき複数の空洞を有する。これは特に、重いフレーム構造が予め製造された空洞プロファイルからなる軽量で構造的に剛性のフレームにより置き換えられた最新の自己支持体構造に当てはまる。この種の構造は、系に依存し、水分や汚れの侵入に対して封止されなければならない多くの空洞を有する。この種の封止は、このような空洞内の空気音及び構造音の伝達を防ぐためにも使用されているため、車両の移動及び風により生じる不快な騒音レベルを低減し、車両の走行快適性を向上させることができる。

【0003】

この種の空洞内で封止及び／又は音響効果を有するバッフル部品は、「空洞封止システ

10

20

30

40

50

ム」、「ピラーフィラー」、「バッフル」又は「音響バッフル」と呼ばれることが多い。一般的に、前記部品は完全に熱膨張性の成形体からなるか、又は担体と、その周辺領域で膨張可能なポリマー組成物とを含む成形体からなる。前記バッフル部品は、つり下げられ、クリップされ、ねじ止めされ又は溶接されてシェルの開放構造に固定される。構造体をシェル内に密閉し、車体を更に予備処理した後、陰極ディップ塗料を硬化するための炉のプロセス熱を利用して、バッフル部品の膨張可能部分を膨張させて、空洞の断面を封止する。

【0004】

現代車両において、金属及び／又はプラスチック材料をベースとし、寸法的に一貫したバッチ構造を意図し、特定の剛性及び構造強度を有する軽量部材の必要性が高まっている。特に、車両構造においては、軽量化が望まれているのも関わらず、十分な剛性と構造強度を有する薄壁シートからなる金属製の軽量部材が必要とされている。ここでも、必要な支持特性を提供する熱膨張性組成物からなる成形体が使用される。

10

【0005】

適切な熱膨張性組成物は、例えば、国際公開第2008/034755号、国際公開第2007/039309号、国際公開第2013/017536号及び独国特許出願公開第10 2012 221 192. 6. 号明細書に記載されている。これらの熱膨張性組成物は、自動車分野においても使用されている。

【0006】

ADCA（アゾジカルボンアミド）、OBSh（4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド））、DNPT（ジニトロソペンタメチレンテトラミン）、PTSS（p-トルエンセミカルバジド）、BSh（ベンゼン-4-スルホニルヒドラジド）、TSh（トルエン-4-スルホニルヒドラジド）、5-PT（5-フェニルテトラゾール）等のような発熱性発泡剤は、エチレンビニルアセテート、エポキシド系支持発泡体及び膨張性封止化合物に基づき自動車構造における空洞封止系を封止及び接合するために、ゴム加硫物（硫黄、過酸化物又はベンゾキノンジオキシム）のようなこの種の膨張性組成物において現在使用されている。

20

【0007】

これらの発泡剤は、呼吸器感作を引き起こし、一般に毒物学的に危険であり、又は爆発性である点で不利である。更に、それらの分解は、Global Automotive Declarable Substance List（GADSL）、IFA-KM R-リスト08/2012又はBGIAレポート「有害物質のインデックス2012」により、自動車構造において禁止されているアンモニア、ホルムアミド、ホルムアルデヒド又はニトロソアミンのような副生成物を生成する。更に、発熱性発泡剤が使用される場合、VOC含有量（揮発性有機化合物の含有量）は非常に高い。

30

【0008】

また、上記発泡剤の発熱性分解及び分解温度の狭い温度範囲に起因して、発泡構造は通常は140～220℃の範囲内である硬化／発泡温度に依存する、温度範囲に応じて非常に高い程度に変化し得る。その結果、膨張率及び発泡構造は、最小プロセス温度と最大プロセス温度との間で変動する。発泡構造は、様々な硬化温度で水の吸収に影響を及ぼし、これは粗い気泡の発泡体においても非常に高くなり得る。上記発泡剤は、140℃未満の温度で効果的に使用することができない。

40

【0009】

貯蔵安定性に関しては、特に自動車分野での使用において、組成物の膨張性に有害ではないが、膨張性組成物を比較的長期間貯蔵することができ、又は長期間にわたって異なる領域及び異なる気候帯を通して輸送することができることが非常に重要である。しかしながら、発熱性発泡剤及び吸熱性発泡剤の両方を含有する既知の発泡性組成物は、しばしば最適な貯蔵安定性を有さず、これは特に、前記組成物を高湿度で貯蔵する場合に当てはまる。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第2008/034755号

【特許文献2】国際公開第2007/039309号

【特許文献3】国際公開第2013/017536号

【特許文献4】独国特許出願公開第10 2012 221 192. 6. 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って、本発明の目的は、上述の発熱性発泡剤を含有する必要はないが、既知の化合物と同じ方法で上記の用途に適した、とりわけ良好な貯蔵安定性を有する熱膨張性組成物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

この目的は、驚くべきことに

a) 少なくとも1種の過酸化物架橋性ポリマー、
b) 少なくとも1種の過酸化物、
c) 少なくとも1種のデンプン、及び
d) 少なくとも1種の吸熱性化学発泡剤
を含む熱膨張性組成物により達成される。

20

【0013】

対応する組成物は、既知の欠点を克服し、同時に、特に優れた膨張及び良好な貯蔵安定性に関して、この種の熱膨張性組成物に課される要求を大いに満たす。

【0014】

従って、本発明の第1の主題は、

a) 少なくとも1種の過酸化物架橋性ポリマー、
b) 少なくとも1種の過酸化物、
c) 少なくとも1種の多糖類、及び
d) 少なくとも1種の吸熱性化学発泡剤
を含む熱膨張性組成物である。

30

【発明を実施するための形態】

【0015】

熱膨張性組成物は、本発明に必須の成分として少なくとも1種の多糖類を含む。多糖類は、好ましくは少なくとも10個の単糖類分子がグリコシド結合により相互連結されている分子であると理解される。好ましい例は、セルロース、デンプン（アミロース及びアミロペクチン）、ペクチン、キチン、キトサン、グリコーゲン、カロース及びそれらの誘導体を含む。少なくとも1種のセルロース及び／又は少なくとも1種のデンプン、特にデンプンが熱膨張性組成物に含まれることが特に好ましい。

【0016】

多糖類、特にセルロース及び／又はデンプン、特にデンプンの使用は、貯蔵安定性に有利な効果を有するが、同時に多糖類は膨張挙動に悪影響を及ぼさず、むしろ改善することさえある。従って、多糖類、特にデンプンを使用することにより接着性及び保存後に維持される膨張度合いを著しく改善することが可能となる。この有利な効果は、特に70%より高い相対湿度を含む貯蔵条件下で達成される。

40

【0017】

原則としてセルロース誘導体は、得られ得る全ての変性、分子量、分岐度及び置換のパターンにおいて、本発明の好ましいセルロースとして使用され得る。好適な例としては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びセチルヒドロキシエチルセルロ

50

ースが挙げられる。

【0018】

木粉のようなセルロース粉体の形態でのセルロースが特に好ましく使用される。特に好ましくはセルロース粉末は、(いずれの場合も重量%で特定される) >30%、特に>60%、好ましくは>90%の32 μm未満の、>70%、特に>90%、好ましくは>100%の100 μm未満の粒子/繊維サイズ分布(DIN EN ISO 8130-1に準拠したアルパイン空気ジェット篩上の篩残渣)を有する。

【0019】

本発明の範囲内の好ましいデンプンは、一般的に様々な量比のアミロース及びアミロペクチンから実質的になる。好ましくは、デンプンは、関連するデンプンの総重量を基準として>50重量%、特に>80重量%、好ましくは>95重量%、特に好ましくは>99重量%の含有量でアミロペクチンを有する。

10

【0020】

デンプンは、天然であり得、アニオンの及び/又はカチオンの変性、エステル化、エーテル化及び/又は架橋化され得る。天然及び/又はアニオン性デンプンが好ましい。ポテトデンプン、トウモロコシデンプン、ワックス状トウモロコシデンプン、米デンプン、小麦デンプン(一般的に、穀物デンプン)又はタピオカデンプン(キャッサバ)をベースとするデンプンが、特に好ましい。試験では、ポテトデンプンをベースとするデンプンについて特に良好な結果が得られ、その結果、特に、天然ポテトデンプン及び/又はリン酸化ヒドロキシプロピル変性ポテトデンプンのような化学的変性ポテトデンプンが特に好ましい。

20

【0021】

適当なデンプンは、原則として天然供給源から生産され得る全てのデンプンである。適当なデンプンの例は、ポテト、タピオカ、キャッサバ、米、小麦、又はトウモロコシからのデンプンである。更なる例は、油菜、サツマイモ、ライ麦、大麦、きび、オート麦、ソルガムからのデンプン、粟、ドングリ、豆、エンドウ豆、豆類を含む、バナナ、及びサゴヤシ等の植物品種等の果物からのデンプンである。

【0022】

植物由来のデンプンに加えて、発酵で得られ、組み替え起源であり、又は生体変換又は生体触媒によって調製される化学的変性デンプンを使用し得る。本発明の文脈において「化学的変性デンプン」とは、天然に存在する性質とは異なるように性質が化学的に変化したデンプンを意味すると理解される。これは実質的に、デンプンを単官能性、二官能性又は多官能性試薬又は酸化剤で処理するポリマー様反応により達成される。好ましくはデンプンのポリグルカンのヒドロキシ基が、エーテル化、エステル化、又は選択的酸化により変換されるか、変性は共重合可能な不飽和モノマーのデンプン主鎖へのラジカル開始グラフト共重合に基づく。

30

【0023】

特定の化学的変性デンプンは、とりわけ、キサントゲン酸エステル、酢酸エステル、リン酸エステル、硫酸エステル、硝酸エステルのようなデンプンエステル、ノニオン性、アニオン性又はカチオン性のようなデンプンエーテル、ジアルデヒドデンプン、カルボキシデンプン、加硫酸エステル分解デンプンのような酸化デンプン及び同類の物質を含む。

40

【0024】

好ましい化学変性は、リン酸化、ヒドロキシプロピル化、アセチル化及びエチル化を含む。

【0025】

本発明の文脈において、「生体変換により調製されたデンプン」とは、デンプン、アミロース、アミロペクチン又はポリグリカン、一般的にオリゴ糖類、特に単糖類及び二糖類が、特定の条件下で生体触媒(酵素も)を用いることにより調製されたことを示す。生体触媒工程で生産されたデンプンの例は、ポリグリカン及び変性ポリグリカン、ポリフルクタン及び変性ポリフルクタンを含む。

50

【0026】

原則として、デンプンを変性するのに適当な任意のアニオン又はカチオン基を、化学変性の目的のために使用し得る。

【0027】

アニオン基の例としては、カルボキシル基、ホスフェート基、サルフェート基、ボレート基、ホスホネート基、及びスルホネート基が挙げられる。

【0028】

特に好ましくはホスフェート基、ボレート基及びサルフェート基、及び中でもサルフェート基、特に硫酸との反応により生成されたサルフェート基である。特に好ましくはホスフェート基である。

10

【0029】

カチオン基の例としては、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、第3級ホスフィン基、第4級ホスホニウム基、イミノ基、スルフィド基及びスルホニウム基が挙げられる。

【0030】

特に好ましくはアミノ及びアンモニウム基である。

【0031】

デンプン分子において、これらの基は、遊離形態で存在しても、又はそれらの塩として存在してもよい。デンプン分子は、様々なアニオン基又はカチオン基で置換することができ、更に置換基を導入する様々な化合物及び様々な反応により導入することもできる。

【0032】

これらの基を導入するための方法及び化合物は、本分野における当業者によく知られており、一般的に知られている。

20

【0033】

ホスフェート、サルフェート、ボレートの場合、対応するデンプン誘導体は、遊離無機酸、例えば、ホスフェートの場合はリン酸又はそのエステルを反応することにより得られる。

【0034】

カルボキシル基は、例えば、求核置換により、又はマイケル付加に関連した変異法により導入されてもよい。第1のタイプの反応の例は、デンプンとクロロ酢酸との反応であり、第2のタイプの反応の例は、デンプン骨格への無水マレイン酸の添加である。とりわけ、ウィリアムソンエーテル合成と同様の合成において、ヒドロキシカルボン酸との反応についても言及すべきである。このように、例えば、リンゴ酸、クエン酸又は酒石酸をエーテル化反応と共に用いてデンプンのヒドロキシル基に一度に1個以上のカルボキシル基を結合させることができる。

30

【0035】

カルボキシル基をヒドロキシル基でエステル化することにより、ジカルボン酸等のようにな少なくとも2個のカルボキシル基を含む化合物をデンプン骨格にカップリングさせることも可能である。

【0036】

カチオン性デンプン誘導体は、以下のようにして得られる。アミノ官能基を攻撃するために、とりわけ、デンプン骨格により例えば、求核置換、付加、縮合によって反応させるような方法において、化学的に活性化される任意の誘導体を使用することができる。反応の第1のタイプの例は、塩化トリメチルアンモニウム又は塩化2-ジエチルアミノエチルである。この場合、イオン性構造は、対応する塩との直接的な反応により、又はその後の塩酸の添加により得られる。含窒素剤のペンダント基におけるエポキシド基との反応は、付加生成物を与えるものとみなすこともできる。挙げられる例は、塩化2, 3-(エポキシプロピル)ジエチルアンモニウム若しくはその塩酸塩又は塩化2, 3-(エポキシプロピル)トリメチルアンモニウムである。縮合による結合は、デンプンとイオン性基を導入する試薬との間の反応中に、水又はメタノールなどの縮合生成物の排除をもたらす。

40

【0037】

50

更に、アニオン又はカチオン基に加えて、他の官能基が、置換基としてデンプンに存在してもよい。

【0038】

これらの例は、例えば、エーテル官能基又はエステル官能基を形成できるノニオン性置換基である。

【0039】

デンプン骨格にエーテル結合により結合した他の置換基が存在する場合、可能性としては、例えば、メチル、エチル、プロピル及びブチルのようなアルキル、アルケニル、並びにヒドロキシエチル又はヒドロキシプロピルのようなヒドロキシアルキルを含む。エステル基による結合のための主な反応は、デンプンアセテート誘導体を生成する無水酢酸との反応である。他の置換基は、プロピオン酸、酪酸、及び高級脂肪酸、特に天然の代謝、例えば、ラウリン酸、オレイン酸などとの反応により導入することができる。エーテル結合が特に好ましく、特にヒドロキシアルキル、好ましくはヒドロキシプロピルである。

10

【0040】

多糖類、特にデンプン及び／又はセルロース、好ましくは少なくとも40℃、好ましくは少なくとも50℃のゲル化温度を有するデンプンが特に好ましい。特にデンプンは40～200℃、好ましくは50～150℃のゲル化温度を有する。対応するデンプンは、貯蔵安定性と改良された膨張とにプラスの効果を有する。

【0041】

特に、2以上の多糖類、好ましくは2以上のデンプン及び／又は2以上のセルロース、特に2以上のデンプンを使用することが有利である。ここで、デンプンは、好ましくは異なるゲル化温度の、好ましくは50～100℃の範囲のゲル化温度を有する多糖類1又はデンプン1と、第2の多糖類2又は少なくとも第2の、好ましくは変性された、80～150℃の範囲のゲル化温度を有するデンプン2とを有する。

20

【0042】

「ゲル化」は、多糖類の膨潤を示す。膨潤温度での多糖類又はデンプンの転化は、ゲル化／ゼラチン化温度を決定するための基礎として採用される。ゲル化温度は、示差走査熱量測定(DSC)又は偏光顕微鏡により、又は好ましくはDSCを用いて膨潤を観察することにより測定することができる。

【0043】

様々な実施形態では、熱膨張性組成物は、少なくとも1種の多糖類、好ましくは少なくとも1種のデンプン及び／又は少なくとも1種のセルロース、特に少なくとも1種のデンプン、全組成物を基準として0.1～20重量%、特に0.5～15重量%、好ましくは1～10重量%、特に好ましくは2～5重量%の量で含む。別段の指示がない限り、個々で示した重量%の量は、膨張前の全組成物を基準とする。

30

【0044】

特に、例えば、Avebe、Ceresstar、National Starch、Purac及びSuedstaerkeから入手できる市販のデンプン及びデンプン誘導体もここで使用することができる。

【0045】

多糖類に加えて、前記組成物は吸熱性化学発泡剤を含む。吸熱性化学発泡剤は、健康に有害でも爆発性でもなく、膨張時に揮発性有機化合物(VOC)がより少なくなる点で有利である。分解生成物は、実質的にCO₂及び水である。更に、これにより製造された製品は、硬化に使用されるプロセス温度範囲全体にわたり均一な発泡構造を有する。この場合において、組成物の他の成分と組み合わせたとき、これは特に低レベルの吸水性をもたらす。最後に、吸熱発泡剤、特にその混合物の分解温度は、従来の発熱性発泡剤の分解温度に比べて低く、これによりプロセス温度を低減し、エネルギーを節約できる。

40

【0046】

「吸熱性化学発泡剤」は、熱の作用により分解し、それによりガスを放出する本発明に従う化合物であると理解される。特に、吸熱性化学発泡剤は、重炭酸塩、カルボン酸、特

50

に固体の任意に官能化されたポリカルボン酸及びその塩、並びにそれらの混合物、特に固体の任意に官能化されたポリカルボン酸から、好ましくは尿素誘導体との組み合わせから選択される。

【0047】

適当な重炭酸塩（炭酸水素塩）は、式 XHC O_3 の重炭酸塩であり、ここで、Xは、任意のカチオン、特にアルカリ金属イオン、好ましくは Na^+ 又は K^+ 、非常に好ましくは Na^+ であり得る。他の適当なカチオン X^+ は、 NH_4^+ 、 $1/2 \text{Zn}^{2+}$ 、 $1/2 \text{Mg}^{2+}$ 、 $1/2 \text{Ca}^{2+}$ 及びそれらの混合物から選択されてもよい。特に好ましくは炭酸水素ナトリウム及び／又は炭酸水素カリウム、特に炭酸水素ナトリウムが使用される。

【0048】

適当なカルボン酸は、酢酸及びプロピオン酸のようなモノカルボン酸でもある。しかしながら、固体のポリカルボン酸が特に好ましい。適当なポリカルボン酸としては、限定されないが、固体の、有機ジ、トリ、又はテトラ酸、特にクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸及びマレイン酸のようなヒドロキシ官能化又は不飽和ジ、トリ、テトラ、又はポリカルボン酸が挙げられる。クエン酸の使用が特に好ましい。従って、とりわけ生態学的に持続可能な発泡剤であるため、クエン酸は有利である。

【0049】

ポリカルボン酸の場合、ポリカルボン酸は部分的にエステル化されてもよいが、1分子当たり少なくとも1種の遊離酸基が、常にそこに含まれる。ポリカルボン酸は、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、及びブタノールのような脂肪族アルコールでエステル化されている。ポリカルボン酸は好ましくはエステル化されていない。

【0050】

上記酸の塩及び2種以上の上記化合物の混合物も適当である。ポリカルボン酸の塩において、対イオンは好ましくは Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 $1/2 \text{Zn}^{2+}$ 、 $1/2 \text{Mg}^{2+}$ 、 $1/2 \text{Ca}^{2+}$ 及びその混合物から選択され、 Na^+ 及び K^+ 、特に Na^+ が好ましい。

【0051】

カルボン酸、特にポリカルボン酸を使用する場合、好ましくは炭酸塩が使用され得る。炭酸水素塩、炭酸塩及びポリカルボン酸の混合物が好ましく、その結果、異なる活性段階及び分解反応を意図的に設定することができる。

【0052】

特に好ましい発泡剤は、炭酸水素ナトリウム及び／又はクエン酸／クエン酸塩であり、その発泡剤は、非常に特に好ましくは炭酸水素ナトリウム及びクエン酸の混合物である。ADCA又はOB SHのような従来の発熱性発泡剤との比較により、この種の混合物は、わずかに $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の非常に低い開始温度を有し、OB SHは $140 \sim 160^\circ\text{C}$ の開始温度を有し、ADCAは亜鉛塩により活性化された場合に $160 \sim 170^\circ\text{C}$ の開始温度を有し、不活性状態において $210 \sim 220^\circ\text{C}$ の開始温度を有する。

【0053】

炭酸塩との組み合わせに代えて、カルボン酸、特にポリカルボン酸は好ましくは尿素誘導体と組み合わせてもよい。尿素誘導体の使用は、カルボン酸、特にポリカルボン酸の分解温度を 40°C まで減少させることができ、同時に、分解速度を増加させることができる。これは、細かく均質な細孔構造により区別され、同時に非常に低レベルの吸水性を有する発泡組成物を得ることが可能となる。

【0054】

好ましい尿素誘導体は、式 (I) :



[式 (I) 中、XはO又はSを表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に、H、置換若しくは非置換アルキル、置換若しくは非置換ヘテロアルキル、置換若しくは非置換シクロアルキル、置換若しくは非置換アリール又は $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_4$ を表す (R_4 は、H又は置換若しくは非置換アルキルを表す)]

10

20

30

40

50

の尿素誘導体である。

【0055】

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が表すことができるアルキル又はヘテロアルキル基に関して本明細書で使用される「置換」は、対応する基が $-OR'$ 、 $-COOR'$ 、 $-NR'R'$ 、 $-C(=X)NR'R''$ 、 $-NR''C(=X)NR'R''$ 、ハロゲン、非置換 C_{6-14} アリール、O、N 及び S から選択される 1～5 個のヘテロ原子を含む非置換 C_{2-14} ヘテロアリール、非置換 C_{3-10} シクロアルキル、並びに O、N 及び S から選択される 1～5 個のヘテロ原子を含む非置換 C_{2-10} ヘテロアリシクリルからなる群から選択される 1 以上の置換基により置換されていることを意味する。

【0056】

R_1 、 R_2 及び R_3 で表すことができるアリール及びシクロアルキル基に関して本明細書において使用される「置換」は、対応する基が $-OR'$ 、 $-COOR'$ 、 $-NR'R'$ 、 $-C(=X)NR'R''$ 、 $-NR''C(=X)NR'R''$ 、ハロゲン、非置換 C_{1-10} アルキル、及び $-CH_2$ アリール ($-CH_2$ アリール基におけるアリール基は $-OR'$ 、 $-COOR'$ 、 $-NR'R'$ 、 $-C(=X)NR'R''$ 、 $-NR''C(=X)NR'R''$ 、ハロゲン及び非置換 C_{1-10} アルキルで置換されてもよい) からなる群から選択される 1 以上の置換基により置換されることを意味する。

【0057】

この場合、 R' 及び R'' は、各々独立に、H、非置換 C_{1-10} アルキル、非置換 C_{6-14} アリール、非置換 C_{2-14} ヘテロアリール、非置換 C_{3-10} シクロアルキル、非置換 C_{2-10} ヘテロアリシクリル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヘテロアリールアルキル及びアルキルヘテロアリールから選択される。

【0058】

本明細書で使用される「アルキル」は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル及び n -ドデシル、並びに直鎖状 C_{14} 、 C_{16} 及び C_{18} アルキル基のような直鎖状又は分枝状アルキル基をいう。様々な実施形態では、該アルキル基は、短鎖 C_{1-4} アルキル基、特に非置換、直鎖状 C_{1-4} アルキル官能基である。該アルキル基は、置換又は非置換であるが、好ましくは非置換であり得る。アルキル基が置換されている場合、該置換基は、特に上記基の置換基から選択される。

【0059】

本明細書で使用される「ヘテロアルキル」は、上で定義されたアルキル基をいい、少なくとも 1 個の炭素原子がヘテロ原子、特に N 又は O、特に好ましくは O で置き換わったものである。

【0060】

本明細書で使用される「アリール」は、少なくとも 1 個の芳香環を有し、フェニル、ナフチル、アントラセニル等のような複数の縮合環を有することもできる芳香族基をいう。アリール基は、置換又は非置換であってもよい。アリール基が置換されている場合、置換基は上記基から選択される。

【0061】

本明細書で使用される「ヘテロアリール」は、上で定義したアリール基において少なくとも 1 個の炭素原子がヘテロ原子、特に N、S 又は O、特に好ましくは O に置き換わったアリール基をいう。

【0062】

本明細書で使用される「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素をいう。

【0063】

本明細書で使用される「シクロアルキル」は、非芳香族環状炭化水素、特に上で定義した例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘキセニル基のような環状アルキル基又は環状アルケニル基をいう。置換されている場合、置換基は上記の基から選択される。

10

20

30

40

50

【0064】

本明細書で使用される「ヘテロアリシクリル」は、上で定義したように、シクロアルキル基において少なくとも1個の炭素原子が、ヘテロ原子、特にN、S又はO、特に好ましくはOにより置換されてもよいシクロアルキル基をいう。

【0065】

本発明の様々な実施形態では、XはOを表す。

【0066】

本発明の様々な実施形態では、 R_2 及び R_3 は、H及び非置換アルキル基、特にメチル又はエチルのような C_{1-4} アルキル基から選択される。本発明の様々な実施形態において、 R_2 及び R_3 はHではなく、特に C_{1-4} アルキル基である。他の実施形態において、 R_2 及び R_3 のうちの一方は、Hであり、他方は C_{1-4} アルキル基である。

10

【0067】

本発明の様々な実施形態では、 R_1 は、H及び非置換アルキル基、特にメチル又はエチルのような C_{1-4} アルキル基から選択される。種々の他の実施形態では、 R_1 は、置換又は非置換アリール基、特に置換又は非置換フェニル基から選択される。置換されている場合、フェニル基は、好ましくはハロゲン、 $-OR'$ 、特に $-OH$ 若しくは $-O-(C_{1-4})$ アルキル、非置換 C_{1-10} アルキル、又は CH_2 アリール、特に CH_2 フェニルで置換されており、該 CH_2 フェニルのフェニル官能基は置換されてもよく、それが置換されている場合、それは好ましくは $-NR''C(=X)NR'R''$ で置換されている。様々な実施形態において、 R_1 は式 (I I)

20

$H_2C(フェニル-NH-C(=X)-NR_2R_3)_2$ (I I)

[式 (I I) 中、X、 R_2 及び R_3 は上と同義である。好ましくは、この種の化合物において全ての R_2 は同じであり、全ての R_3 は同じである]

のビス尿素誘導体が生成されるよう選択される。

【0068】

本発明で使用され得る式 (I) の化合物の例としては、限定されないが、尿素（任意の置換基を有しない純粋な尿素）、N、N-ジメチル尿素、N、N-ジエチル尿素、N、N'-ジメチル尿素、N、N'-ジエチル尿素、4-クロロフェニル-N、N-ジメチル尿素、4,4'-メチレンビス（フェニルジメチル尿素）、1,1-ジメチル-3-（4-クロロフェニル）尿素、1,1-ジメチル-3-（3,4-ジクロロフェニル）尿素、イソホロンビス（ジメチル尿素）、1,1-ジメチル-3-フェニル尿素、1,1-ジメチル-3-（4-エトキシフェニル）尿素、1,1'-（4-フェニレン）-ビス（3,3-ジメチル尿素）、1,1-ジメチル-3-（2-ヒドロキシフェニル）尿素及び1,1-ジメチル-3-（3-クロロ-4-メチルフェニル）尿素が挙げられる。尿素、N、N-ジメチル尿素、N、N-ジエチル尿素、N、N'-ジメチル尿素及びN、N'-ジエチル尿素が特に好ましい。

30

【0069】

特に好ましい発泡剤は、カルボン酸、特にポリカルボン酸、好ましくはクエン酸／クエン酸塩と、上記尿素誘導体との混合物である。

【0070】

40

前記発泡剤は、特に酸化カルシウム、ゼオライト、酸化亜鉛及び／又は酸化マグネシウムのような添加剤を更に含むことができる。炭酸塩を付加的に使用できるが、前記発泡剤又は組成物は好ましくは実質的に炭酸水素塩及び炭酸塩を含まない。本発明によれば、表現「実質的に含まない」は、組成物が1重量%未満、好ましくは0.1重量%未満、非常に特に好ましくは0.01重量%未満の関連物質を含むこと、特に関連物質を一切含まないことを意味すると理解される。

【0071】

様々な実施形態では、熱膨張性組成物は、全組成物を基準として0.1~40重量%、好ましくは1~35重量%、より好ましくは5~35重量%、特に好ましくは10~30重量%、非常に特に好ましくは15~25重量%の量で前記発泡剤を含む。特記しない限

50

り、ここで示した重量%の量は、膨張前の全組成物を基準とする。

【0072】

好ましい実施形態では、組成物は、1～10重量%、好ましくは2～8重量%の炭酸塩、特に炭酸水素ナトリウムを含み、5～35重量%、好ましくは10～25重量%、非常に好ましくは15～22重量%のカルボン酸、特にポリカルボン酸、好ましくはクエン酸を含む。特記しない限り、ここで示した重量%は膨潤前の全組成物を基準とする。好ましくはカルボン酸、特にポリカルボン酸、特にクエン酸に対する炭酸塩、特に炭酸水素ナトリウムの比は1：1～1：20、好ましくは1：2～1：10である。

【0073】

特に好ましい実施形態では、組成物は、0.02～6重量%、好ましくは0.02～2重量%、更に好ましくは0.1～1.5重量%の式(I)の尿素誘導体を含み、5～35重量%、好ましくは10～25重量%、非常に好ましくは15～22重量%のカルボン酸、特にポリカルボン酸、好ましくはクエン酸を含む。特記しない限り、ここで示した重量%は膨潤前の全組成物を基準とする。好ましくはカルボン酸、特にポリカルボン酸に対する尿素誘導体の重量比は、0.1：1～0.1：20、好ましくは0.1：2～0.1：10である。

【0074】

特に好ましい実施形態では、前記発泡剤は、「マスターバッチ」として熱膨張性組成物に導入される。「マスターバッチ」は、例えば、ポリマー、好ましくは使用されるポリマーa)と、使用すべき前記発泡剤との予備混合物を意味するものと理解される。工程上有利であることに加えて、この技術は、前記発泡剤を特に均質かつあまり使わない方法で分散させることができ、それにより混練／混合により生じる熱量を低減させる点も有利である。よって、前記発泡剤の不注意による分解を防止できる。特に好ましくは、少なくとも1種の吸熱性発泡剤、好ましくは尿素誘導体及びクエン酸、並びに少なくとも一部の過酸化物架橋性ポリマーa)を含むマスターバッチである。マスターバッチは、少なくとも1種の多糖類を含んでもよい。さらに、マスターバッチは、さらなる成分、特に、フィラー、例えば、さらなるポリマー、タルク、染料および／または酸化防止剤を含むこともできる。

【0075】

熱膨張性調製物は、好ましくはADCA（アゾジカルボンアミド）及び／又はOBSh（4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドラジド））、特に発熱性発泡剤を実質的に含まない。

【0076】

吸熱性発泡剤に加えて、熱膨張性組成物は、少なくとも1種の過酸化物架橋性ポリマーa)をバインダー系として含む。

【0077】

原則として、過酸化物で架橋され得るすべての熱可塑性ポリマー及び熱可塑性エラストマーを、過酸化物架橋性ポリマーとして使用し得る。当業者によれば、表記「過酸化物架橋性」は、ラジカル開始剤の作用により水素原子が主鎖又は側鎖から引き抜かれて、第2の反応工程において他のポリマー鎖に作用するラジカルが残るようなポリマーをいう。

【0078】

好ましい実施形態では、少なくとも1種の過酸化物架橋性ポリマーa)は、スチレンーブタジエンブロックコポリマー、スチレンーイソプレンブロックコポリマー、エチレンービニルアセテートコポリマー、官能化エチレンービニルアセテートコポリマー、官能化エチレンーブチルアクリレートコポリマー、エチレンープロピレンージエンコポリマー、エチレンーメチルアクリレートコポリマー、エチレンーエチルアクリレートコポリマー、エチレンーブチルアクリレートコポリマー、エチレンー（メタ）アクリル酸コポリマー、エチレンー2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、エチレンーアクリルエステルコポリマー及びポリエチレン又はポリプロピレンのようなポリオレフィンから選択される。

【0079】

本発明によれば、「官能化コポリマー」は、付加的なヒドロキシド基、アミン基、カルボキシル基、無水物基及び／又はアクリレート基によりもたらされるコポリマーであると理解される。

【0080】

本発明の意味において、エチレンービニルアセテートコポリマー、官能化エチレンービニルアセテートコポリマー、官能化エチレンーブチルアクリレートコポリマー、エチレンープロピレンージエンコポリマー、スチレンーブタジエンブロックコポリマー、スチレンーイソプレンブロックコポリマー、エチレンーメチルアクリレートコポリマー、エチレンーエチルアクリレートコポリマー、エチレンーブチルアクリレートコポリマー及びエチレンー（メタ）アクリル酸コポリマーは、特に有利である。非常に特に好ましくは、エチレンービニルアセテートコポリマー及び官能化エチレンービニルアセテートコポリマー、特に共重合形態の任意のさらなるモノマー単位を含まないエチレンービニルアセテートコポリマー（純粋なエチレンービニルアセテートコポリマー）である。

10

【0081】

コポリマーの総重量を基準として5～30重量%、特に10～25重量%、非常に特に15～20重量%のビニルアセテート割合を有する少なくとも1種のエチレンービニルアセテートコポリマーを含む熱膨張性調製物が、本発明によれば特に好ましい。

【0082】

更に、熱膨張性調製物は、過酸化物架橋性ポリマーa)、特に0.3～400g/10分、特に0.5～45g/10分のメルトフローインデックスを有するエチレンービニルアセテートコポリマーを含むことが有利であることが見出された。過酸化物架橋性ポリマーa)、特に1.5～25g/10分、特に2～10g/10分、非常に特に2～8g/10分のメルトフローインデックスを有するエチレンービニルアセテートコポリマーが特に有利である。本発明によれば、異なるメルトフローインデックスを有する2種以上のポリマーを熱膨張性調製物に使用することが有利であり得る。

20

【0083】

この目的のために、メルトフローインデックスは、キャピラリーレオメーターで、このポリマーを加熱可能なバレル中で190℃で溶融し、支持加重(21.6kg)により生じる圧力で所定の押出ダイ(キャピラリー)で押し出して測定される(ASTM D1238)。測定されるのは、時間の関数としてダイから押し出される材料の質量である。

30

【0084】

好ましい実施形態では、例えば、低温度の膨張性調製物について、ポリマーa)は、吸熱性発泡剤の分解温度未満である融点(ASTM D3417に準拠してDSCで測定可能)を有する。ポリマーa)は、好ましくは100℃未満の、好ましくは90～60℃の融点を有する。

【0085】

熱膨張性調製物は、好ましくは少なくとも30重量%、特に少なくとも50重量%、及び好ましくは最大90重量%、特に最大85重量%の少なくとも1種の過酸化物架橋性ポリマーa)を含む。特に好ましくは、熱膨張性調製物の総重量を基準として各場合において30～90重量%、特に40～85重量%、好ましくは50～80重量%の少なくとも1種の過酸化物架橋性ポリマーa)を含む熱膨張性調製物である。

40

【0086】

熱膨張性調製物は、好ましくは少なくとも30重量%、好ましくは最大85重量%、特に最大70重量%の少なくとも1種のエチレンービニルアセテートコポリマーを含む。特に好ましくは熱膨張性調製物の総重量を基準として各場合において30～85重量%、特に40～75重量%、好ましくは50～70重量%の少なくとも1種のエチレンービニルアセテートコポリマーを含む熱膨張性調製物である。

【0087】

様々な実施形態において、共重合形態においてモノマーとしてグリシジル(メタ)アクリレートを含まない第1のポリマー、好ましくは上記の少なくとも2種のポリマーから選

50

扱される第1のポリマー、及び共重合形態においてモノマーとしてグリシジル（メタ）アクリレートを含む第2のポリマーである少なくとも2種のポリマーの混合物が、ポリマーa）として用いられる。本明細書で使用される用語「（メタ）アクリレート」は、各場合において対応するアクリレート及びメタアクリレートを含む。様々な実施形態において、熱膨張性組成物は、関連するポリマーを基準として2～25重量%の割合で、共重合形態においてモノマーとしてグリシジル（メタ）アクリレートを含有する少なくとも1種の第2の過酸化物架橋性ポリマーを含む。このポリマーではグリシジル（メタ）アクリレートの割合は、コポリマーの総重量を基準として好ましくは2～20重量%、特に3～15重量%、好ましくは6～10重量%である。前記ポリマーは、好ましくはグリシジルメタアクリレートを含む。上記の過酸化物架橋性ポリマーは、単位としてグリシジル（メタ）アクリレートを含むこの種のポリマーの適当な例である。特に好ましくは、単位としてのグリシジル（メタ）アクリレートに加えて、好ましくはエチレン、プロピレン、好ましくはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート又はブチル（メタ）アクリレートのようなアクリル酸エステル、スチレン及びビニルアセテートからなる群から選択されるモノマーを含むターポリマー（三元重合体）である。エチレン／（メタ）アクリル酸エステル／グリシジル（メタ）アクリレートターポリマー、特にエチレン／メチル（メタ）アクリレート／グリシジルメタアクリレート及びエチレン／ブチル（メタ）アクリレート／グリシジルメタアクリレートは、非常に特に好ましい。更に、0.3～400g／10分、特に0.5～45g／10分のメルトフローインデックスを有するポリマー、特にターポリマーが特に有利であることを見出した。1.5～25g／10分、特に2～15g／10分のメルトフローインデックスを有するポリマー、特にターポリマーが特に有利である。

10

20

【0088】

好ましい実施形態では、例えば、低温度の膨張性調製物について、グリシジル（メタ）アクリレートモノマーを含む前記ポリマーは、共重合形態において吸熱性発泡剤の分解温度未満である融点（ASTM D3417に準拠してDSCで測定可能である）を有する。ポリマーは、好ましくは100℃未満、好ましくは90～60℃、好ましくは80～65℃の融点を有する。

【0089】

本発明によれば、熱膨張性調製物において、グリシジル（メタ）アクリレートモノマーを共重合形態において含む2種以上、特に2種の、異なるポリマーを用いることが有利である。とりわけ、2種の異なるターポリマーは、低レベルの吸水性を改善するために有利である。好ましくはエチレン／メチル（メタ）アクリレート／グリシジルメタアクリレート及びエチレン／ブチル（メタ）アクリレート／グリシジルメタアクリレートが含まれる。

30

【0090】

この種の実施形態では、熱膨張性調製物は、好ましくは関連するポリマーを基準として2～25重量%、特に3～20重量%の割合でモノマーとして共重合形態においてグリシジル（メタ）アクリレートを含む少なくとも1種のポリマー、特に少なくとも1種のターポリマーを、少なくとも2重量%、好ましくは最大40重量%、特に最大20重量%で好ましくは含むことができる。特に好ましくは、熱膨張性調製物は、各場合において熱膨張性調製物の総重量を基準として2～40重量%、特に5～30重量%、好ましくは7.5～22.5重量%の、共重合形態においてモノマーとしてグリシジル（メタ）アクリレートを含有する少なくとも1種の過酸化物架橋性ポリマーを含む。前記調製物は、少なくとも1種のエチレンービニルアセテートコポリマーを上記の量で含んでもよい。

40

【0091】

上記過酸化物架橋性ポリマーに加えて、熱膨張性調製物は、好ましくは更なる成分として少なくとも1種の低分子多官能アクリレートをも含んでもよい。

【0092】

「低分子多官能アクリレート」は、少なくとも2個のアクリレート基及び2400g／モル未満の、好ましくは800g／モル未満のモル重量を有する化合物を意味するものと

50

理解される。化合物、特に1分子当たり2個、3個又はそれより多いアクリレート基を有する化合物が特に有利であることが判明している。

【0093】

好ましい二置換アクリレートは、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、1,10-ドデカンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート及びポリブチレングリコールジメタクリレートである。

10

【0094】

3個又はそれより多いアクリレート基を有する好ましい低分子アクリレートは、グリセロールトリアクリレート、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート (TMM)、テトラメチロールメタンテトラアクリレート (TMMT)、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA)、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ジ (トリメチロールプロパン) テトラアクリレート (TMP A)、ペンタエリトリールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMP TMA)、トリ (2-アクリルオキシエチル) イソシアヌレート及びトリ (2-メタクリルオキシエチル) トリメリテート並びに最大35-EO単位及び/又は最大20-PO単位の含有量を有するエトキシ化及びプロポキシ化誘導体である。

20

【0095】

本発明によれば、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA) 及びトリメチロールプロパントリメタクリレート (TMP TMA)、ペンタエリトリールトリアクリレート (TMM)、テトラメチロールメタンテトラアクリレート (TMMT)、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ジ (トリメチロールプロパン) テトラアクリレート (TMP A) 及びペンタエリトリールテトラアクリレートから選択される低分子多官能アクリレートを含む熱膨張性調製物が非常に特に好ましい。

30

【0096】

低分子アクリレートに加えて、熱膨張性調製物は、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメセート、トリアリルトリメリテート (TATM)、テトラアリルピロメリテート、1,1,3-トリメチル-5-カルボキシ-3-(4-カルボキシフェニル) インデンのジアリルエステル、トリメチロールプロパントリメリテート (TMP TM) 又はフェニレンジマレイミド等のアリル化合物のような共架橋剤を更にも含むこともよい。

【0097】

熱膨張性調製物は、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA) 及びトリメチロールプロパントリメタクリレート (TMP TMA) から選択される少なくとも1種の低分子多官能アクリレートを含むことが特に有利であることは判明した。

40

【0098】

共架橋剤、好ましくは低分子多官能アクリレートは、各場合において熱膨張性調製物の総重量を基準として0.2~2.5重量%、特に0.4~1.4重量%の量で熱膨張性調製物に含まれる。

【0099】

過酸化物質架橋性ポリマーの硬化系として熱膨張性調製物は、少なくとも1種の過酸化物質を含む。特に好ましくは有機過酸化物質が適当であり、例えば、ケトン過酸化物質、ジアシル過酸化物質、ペルエステル、ペルケタール及びハイドロ過酸化物質である。特に好ましくは、

50

例えば、クメンハイドロ過酸化物、*t*-ブチル過酸化物、ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-ジイソプロピルベンゼン、ジ(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミル過酸化物、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、重炭酸ジアルキルペルオキシ、ジペルオキシケタール(例えば、1, 1-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン)、ケトン過酸化物(例えば、メチルエチルケトン過酸化物)、4, 4-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-*n*-ブチル-バレレート及びトリオキセパン(例えば、3, 3, 5, 7, 7-ペンタメチル-1, 2, 4-トリオキセパン)である。

【0100】

Akzo Nobel及びPerganにより市販されている過酸化物の例は、特に好ましくは、例えば、3, 3, 5, 7, 7-ペンタメチル-1, 2, 4-トリオキセパン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ブチル過酸化物、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミル過酸化物、ジ-(2-*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミル過酸化物、ブチル-4, 4-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート、炭酸*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシル、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-(4-メチルベンゾイル)過酸化物及びジベンゾイル過酸化物である。

【0101】

使用する過酸化物が室温で実質的に不活性であり、比較的高い温度で加熱した場合(例えば、130℃~240℃の温度で加熱した場合)にのみ活性化であることが有利であることが判明した。使用した過酸化物が65℃で60分より長い半減期を有すること、すなわち、過酸化物を含有する熱膨張性調製物が60分間65℃に加熱された後、使用された過酸化物の半分未満が分解することが特に有利である。本発明によれば、115℃、特に130℃で少なくとも60分の半減期を有するこの種の過酸化物が特に好ましい。

【0102】

ジ(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミル過酸化物、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジベンゾイル過酸化物及びジ-*t*-ブチル-1, 1, 4, 4-テトラメチルブチ-2-イン-1, 4-イルエンジ過酸化物(*di-t*-*butyl*-1, 1, 4, 4-*tetramethylbut-2-in-1, 4-ylendiperoxide*)からなる群から選択される少なくとも1種の過酸化物は特に好ましくは含まれる。

【0103】

本発明によれば、例えば、炭酸カルシウム及び／又はシリカ及び／又はカオリンのような固体不活性担体に適用する場合、少なくとも1種の過酸化物を使用することも有利である。

【0104】

少なくとも1種の過酸化物を、本発明の熱膨張性調製物において好ましくは0.05~4重量%の量で、好ましくは0.05~2重量%の量で、特に0.1~1重量%の量で含まれる。過酸化物の活性物質含有量は各場合において熱膨張性調製物の総重量を基準とする。

【0105】

上記化合物に加えて、熱膨張性化合物は、フィラー、可塑剤、反応性希釈剤、レオロジー補助剤、湿潤剤、粘着促進剤、樹脂、アンチエージング剤、安定剤及び／又は染料顔料のような通常の成分を更に含んでもよい。

【0106】

適当な可塑剤の例は、二塩基酸のアルキルエステル(例えば、フタル酸エステル、アジピン酸ポリエステル)、テクニカルホワイト油及びプロセス油(パラフィン)、ジアリー

10

20

30

40

50

ルエーテル、ポリアルキレングリコールのベンゾエート、クエン酸エステル（例えば、クエン酸トリエチルエステル）、有機リン酸エステル並びにフェノール又はクレゾールのアルキルスルホン酸エステルである。

【0107】

種々の粉碎又は沈降チョーク、炭酸カルシウムマグネシウム、タルク、グラファイト、重晶石、ケイ酸又はシリカ、特に、例えば、亜塩素酸塩の形態の雲母のようなケイ酸塩フィラー、又はアルミニウム－マグネシウム－カルシウムのケイ酸塩フィラータイプのケイ酸塩フィラーであり、例えば、ワラストナイトを、例えば、フィラーとして使用できる。タルクは特に好ましいフィラーである、フィラーは、有利には、ステアリン酸又はステアリン酸塩で被覆されている。これは、フローの挙動に良い影響を与える。

10

【0108】

フィラーは、各場合において全熱膨張性組成物の量を基準として、好ましくは0～60重量%、特に0～15重量%、好ましくは2～10重量%、特に好ましくは3～8重量%の量で使用される。

【0109】

発色成分、特にグラファイト及び／又はカーボンブラックに基づくブラック染料は、本発明によれば、好ましくは全熱膨張性組成物の量を基準として0～2重量%、特に0.1～0.8重量%、非常に特に好ましくは0.15～0.5重量%の量で熱膨張性組成物に含まれる。

【0110】

20

立体障害性フェノール又はその混合物及び／又は立体障害性チオエーテル及び／又は立体障害性芳香族アミン、ジホスホナイト、ジスルフィド、例えば、ビス（3，3－ビス（4'－ヒドロキシ－3－tert－ブチルフェニル）ブタン酸）グリコールエステル又は4－メチルフェノール、ジシクロペンタジエンとイソブチレンとの反応生成物は、抗酸化剤又は安定剤として使用され得る。

【0111】

抗酸化剤又は安定剤は、本発明によれば、各場合において全熱膨張性組成物の量を基準として好ましくは0～5重量%、特に0.1～2重量%、好ましくは0.1～0.5重量%の量で熱膨張性組成物に含まれる。

【0112】

30

酸化カルシウム及び／又はゼオライトのような乾燥剤は、本発明によれば好ましくは各場合において全熱膨張性組成物の重量を基準として0～5重量%、特に0.1～2.5重量%の量で熱膨張性組成物に含まれる。

【0113】

本発明の好ましい主題は、

- a) 30～90重量%の少なくとも1種過酸化物架橋ポリマー、
 - b) 0.05～4重量%の少なくとも1種の過酸化物、
 - c) 0.5～15重量%の少なくとも1種多糖類、好ましくは少なくとも1種のデンプン及び／又は少なくとも1種のセルロース、特に少なくとも1種のデンプン、及び
 - d) 0.1～40重量%の少なくとも1種の吸熱性化学発泡剤を含み、
- 好ましくは5～35重量%の量の少なくとも1種のカルボン酸、特に少なくとも1種の固体の任意に官能化されたポリカルボン酸又はその塩、好ましくは1～10重量%の量の更に少なくとも1種の炭酸塩、及び／又は好ましくは0.02～6重量%の量の少なくとも1種の式（I）の尿素誘導体を、各場合において膨張前の熱膨張性調製物の総重量を基準として少なくとも1種の吸熱性化学発泡剤として含有する熱膨張性組成物である。

40

【0114】

本発明の他の好ましい主題は、

- a) 30～90重量%、特に40～85重量%、好ましくは50～80重量%の少なくとも1種の過酸化物架橋性ポリマー、
- b) 0.05～4重量%、好ましくは0.05～2重量%、特に0.1～1重量%の少な

50

くとも1種の過酸化物、

c) 0.5～15重量%、好ましくは1～10重量%、特に2～5重量%の少なくとも1種の多糖類、好ましくは少なくとも1種のデンプン及び／又は少なくとも1種のセルロース、特に少なくとも1種のデンプン、及び

d) 0.1～40重量%、好ましくは1～35重量%、より好ましくは5～35重量%、特に好ましくは10～30重量%、非常に特に好ましくは15～25重量%の少なくとも1種の吸熱性化学発泡剤を含み、

該吸熱性化学発泡剤は、好ましくは5～35重量%の量で、より好ましくは10～25重量%の量で、非常に好ましくは15～22重量%の量の好ましくは少なくとも1種のカルボン酸、特に少なくとも1種の固体の任意に官能化されたポリカルボン酸又はその塩、及び好ましくは0.02～6重量%の量で、より好ましくは0.02～2重量%の量で、更に好ましくは0.1～1.5重量%の量の少なくとも1種の式(I)の尿素誘導体を、各場合において膨張前の熱膨張性調製物の総重量を基準として含有する熱膨張性組成物である。

10

【0115】

本発明の他の好ましい主題は、

a) 30～85重量%、特に40～75重量%、好ましくは50～70重量%の少なくとも1種のエチレンービニルアセテートコポリマー、及び2～40重量%、特に5～30重量%、好ましくは7.5～22.5重量%の共重合形態においてモノマーとしてグリシジル(メタ)アクリレートを含有する少なくとも1種の過酸化物架橋性ポリマー、

20

b) 0.05～4重量%、好ましくは0.05～2重量%、特に0.1～1重量%の少なくとも1種の過酸化物、

c) 0.5～15重量%、好ましくは1～10重量%、特に2～5重量%の少なくとも1種の多糖類、好ましくは少なくとも1種のデンプン及び／又は少なくとも1種のセルロース、特に少なくとも1種のデンプン、及び

d) 0.1～40重量%、好ましくは1～35重量%、より好ましくは5～35重量%、特に好ましくは10～30重量%、非常に特に好ましくは15～25重量%の少なくとも1種の吸熱性化学発泡剤を含み、

該吸熱性発泡剤は、好ましくは5～35重量%の量で、より好ましくは10～25重量%の量で、非常に好ましくは15～22重量%の量の好ましくは少なくとも1種のカルボン酸、特に少なくとも1種の固体の任意に官能化されたポリカルボン酸又はその塩を含む、及び好ましくは0.02～6重量%の量で、より好ましくは0.02～2重量%の量で、更に好ましくは0.1～1.5重量%の量の少なくとも1種の式(I)の尿素誘導体を、各場合において膨張前の熱膨張性調製物の総重量を基準として含有する熱膨張性組成物である。

30

【0116】

本発明の熱膨張性組成物は、好ましくは22℃で固体となるように調製される。本発明の熱膨張性組成物は、前記組成物の形状が特定の温度で1時間、特に24時間以内に重力の影響を受けて変形しない場合、「固体」という。

【0117】

本発明の熱膨張性組成物は、選択された成分を任意の適当な混合機、例えば、ニーダー、ダブルZニーダー、密閉式混合機、二軸スクリュ混合機、連続混合機、又は押出機、特に二軸スクリュ押出機により混合することにより調製できる。

40

【0118】

均質で均一な化合物を達成しやすくするために成分をわずかに加熱することが有利であり得るが、硬化剤、促進剤、及び／又は発泡剤を活性化させる温度に達することがないように注意しなければならない。得られる熱膨張性組成物は、例えば、ブロー成形、ペレット化、射出成形、圧縮成形、パンチング、又は押出成形により、製造直後に成形することができる。

【0119】

50

熱膨張性組成物は、組成物は特定の時間を加熱することにより膨潤する、発泡剤を活性化するのに十分な特定の温度で加熱する。該組成物の成分及び製造ラインの要件に応じて、これらの温度は、通常、 110°C ～ 240°C 、好ましくは 120°C ～ 210°C の範囲であり、滞留時間は $10\sim90$ 分、好ましくは $5\sim60$ 分である。

【0120】

車両構造の分野において、車両が陰極浸漬塗料を硬化させるために炉を通過する場合に本発明の組成物は膨張することが特に有利であり、これにより個別の加熱工程を省くことができる。

【0121】

本発明の熱膨張性組成物は、広範囲の支持、充填、封止、及び粘着用途、例えば車両の空洞を封止するためのバッフル部品の分野で使用することができる。しかしながら、例えば、ドア又は屋根のライニング接着剤としての使用も考えられる。この種の意図された目的のために、本発明の熱膨張性組成物は、直接押出しにより適用することができる。しかしながら、この組成物は、押し出された形態の適用部位に適用され得、該部位に圧縮及び／又は融合され得る。第3の選択肢として組成物を共押出物として適用することも考えられる。この実施形態において、本発明によれば、第2の接着組成物が、本発明の熱膨張性組成物からなる実際の非接着形状部分の下に薄層で塗布される。この実施形態において、第2の接着剤層は、成形部品をシェル内の適所に固定するために使用される。

【0122】

よって、熱膨張性組成物は、成形体、特に空洞を封止するバッフル部品を製造するために、すなわち車両中の空洞に挿入された後、加熱され同時に硬化されることにより膨張して空洞を可能な限り完全に封止する部品を製造するために特に適している。

【0123】

よって、本発明の第2の主題は、本発明の熱膨張性組成物を含む成形体である。これは、例えば、構成部分内の空洞を封止するためのものであり、空洞に適合する形状を有するバッフル部品であってもよい。

【0124】

本発明によれば、「空洞に適合する形状」は、空洞が膨張後に完全に封止されることを保証する全てのバッフル部品の形状を意味すると理解される。バッフル部品の形状は、空洞の形状に個々に適合され、適切な尖った及び／又は丸みを帯びた部分を有することができるが、高い膨張度を有する本発明の熱膨張性組成物の場合において可変の形状で、例えば、ビーズの形状又は長さを切断した材料のストランド／押出物を空洞内に大量に導入することも、空洞が膨張後に完全に封止されることを確実にするのに十分かもしれない。

【0125】

この種のバッフル部品は、通常、本発明の熱膨張性組成物から射出成形により製造される。その工程において、熱膨張性組成物は、 $70\sim120^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で加熱され、その後対応して形成された型に注入される。

【0126】

本発明の成形体は、空洞を有する全ての物体において使用され得る。これらの物体は、車両に加えて、航空機、鉄道車両、家電製品、家具、建物、壁、パーティション又はポートを含む。

【0127】

本発明の更なる主題は、本明細書に記載の熱組成物及び成形体を使用して、部材の空洞を封止及び充填するための、及び部材、特に中空の部材を強化又は補強させるための、及び可動部材を結合するための方法である。この方法は、好ましくは、本発明によるバッフル部品を空洞に導入した後、 110°C 以上の温度に加熱して熱膨張性組成物を膨張させ、空洞を封止する、部材の空洞を封止するための方法である。

【0128】

本発明の更なる主題は、部材の空洞を音響的に封止するための、及び／又は部材の空洞を水及び又は湿気から封止するための本発明の成形体又はバッフル部品の使用である。

【0129】

本発明の更に別の主題は、部材、特に中空の部材を強化又は補強させるための本発明の成形体の使用である。

【0130】

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するためのものであり、本発明の主題の範囲を限定するものではない。特記しない限り、組成物中の特定量は、重量部である。

【実施例】

【0131】

実際の例

<一般的な実験的手順／調製物の調製>

10

本発明の熱膨張性調製物を調製するために、含有ポリマーを、必要に応じて150℃までに加熱しながら、ニーダー中で室温でフィラーと共に加工して均一な生地を形成した。存在する場合、フィラー、カーボンブラック、安定剤、及び可塑剤のような非反応性成分を、順次添加し、調製物が滑らかになるまで混練した。次いで、促進剤、過酸化物、活性化剤及び触媒のような全ての反応性成分、並びに発泡剤を70℃未満で添加し、接着剤が均一に混合されるまでゆっくりと折り重ねられた。発泡剤を、マスターバッチとして部品に挿入した。

【0132】

<膨張の測定>

膨張を測定するために、約20mm×20mm×3mmの寸法を有する試験片を実施例調製物の完成シートから切断し、対流オーブンに入れ、これを表に示す温度（加熱時間約7～10分）に加熱し、試験片をこの温度で表に示す期間（加熱時間を含む）、放置した。175℃での膨張は、車両構造物における硬化中に得られる理想的な条件に対応する。160℃での膨張は、下地条件をシミュレートし、200℃での膨張は過剰バーク条件をシミュレートする。

20

【0133】

膨張率 [%] を式

【数1】

$$\text{膨張} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100$$

30

m1 = 脱イオン化水における元の状態の試験片の質量

m2 = 脱イオン化水におけるバーク後の試験片の質量

に基づいて水置換法により決定した。

【0134】

<粘着性の測定>

粘着性を測定するために、試験片（膨張を決定するのと同じ方法で作製した）を対流オーブン中に垂鉛メッキしたシート上で160℃で20分間加熱した。発泡形成体の粘着性を試験するために、前記成形体を対流オーブンから取り出した後、室温で24時間貯蔵する。次いで、発泡体形成体を機械的に金属表面から引き剥がす。金属表面上の成形体の残りの残渣を評価し、ぬれた表面（% c f）に関して定量する。

40

【0135】

発泡体の構造を、それぞれの場合において視覚的に評価する。

【0136】

貯蔵性を測定するために、40℃および80%相対湿度で28日間貯蔵した後、上記試験を繰り返す。

【0137】

保存前後の値の比較を説明するために、膨張の絶対差（A d s . Δ）及び相対保持率を上記の条件について以下の表に示す。

【0138】

50

【表 1】

実施例調製物 (EVA 系, 過酸化物-架橋)

物質名/群 (一般名)	比較 調製物 1	調製物 1	調製物 2	調製物 3	調製物 4	調製物 5	調製物 6	調製物 7
EVA ホリマー 1	60.65	68.1	68.5	69.6	64.76	69.6	61.1	70.3
ターホリマー 1	10.00	10.8	10.5	10.8	10.33	10.8	16.8	10.0
ターホリマー 2	2.00	3	2.5	3	2.06	3	3	2.0
クエン酸	17.50	13	13	11.5	13.3	11.5	14	13.0
NaHCO ₃	3.50	—	—	—	2.6	—	—	—
タルク	5.25	—	—	—	2.35	—	—	—
過酸化物 1	0.20	—	0.5	—	0.2	—	—	0.2
過酸化物 2	0.60	—	0.6	1.2	0.6	—	1.2	0.6
過酸化物 3	—	1.2	—	—	—	1.2	—	—
抗酸化剤	0.30	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
尿素	—	0.6	0.6	0.6	—	0.6	0.6	0.6
デンプン 1	—	3	3	—	3	—	1.5	—
デンプン 2	—	—	—	—	—	3	1.5	—
デンプン 3	—	—	—	3	—	—	—	—
セルロース	—	—	—	—	—	—	—	3.0
カーボンブラック	—	—	0.5	—	0.5	—	—	—
総量	100	100	100	100	100	100	100	100
膨張								
20 分,160°C	527	551	517	490	462	484	530	561
25 分,175°C	667	652	624	552	543	562	662	649
40 分,200°C	990	770	752	655	715	647	772	733
粘着性	100 % cf	100 % cf	100 % cf	100 % cf	100 % cf	100 % cf	100 % cf	100 % cf
発泡体構造	細孔	細孔	細孔	細孔	細孔	細孔	細孔	細孔
保存後 (28d @ 40°C, 80%RH):								
膨張								
20 分,160°C	301	443	437	420	411	376	391	451
25 分,175°C	384	608	560	482	464	432	486	472
40 分,200°C	412	536	583	503	551	474	537	497
粘着性	80 % cf	100%cf	100%cf	100%cf	100%cf	100%cf	100%cf	100 % cf
発泡構造	粗孔	細孔	細孔	細孔	細孔	細孔	細孔	細孔
Ads. Δ								
20 分,160°C	226	108	80	70	51	108	139	110
40 分,200°C	578	234	169	152	164	173	235	236
相対保持率 20 分,160°C	57	80	85	86	89	78	74	80
相対保持率 40 分,200°C	42	70	78	77	77	73	70	68

【表 2】

使用された成分

EVA ホリマー 1	EVA, 16.5~19.5% VA 含有量, 融点 82~90°C, MFI 1.5~6 g/10 分 (190 °C, 2.16 kg))
ターホリマー 1	ターホリマー(GMA/EBA), 反応性エチレンターホリマー, 9 重量% グリシジルメタクリレート, 20 重量% ブチルアクリレート, 融点 72°C, MFI 8 g/10 分 (190 °C, 2.16 kg))
ターホリマー 2	エチレン-アクリル酸エステル-グリシジルメタクリレートターホリマー, メチルアクリレート含有量 24 重量%, グリシジルメタクリレート含有量 8 重量%, 融点 65°C, MFI 6g/10 分 (190 °C, 2.16kg)
クエン酸	粒子サイズ 10-15µm
NaHCO ₃	粒子サイズ 10-15µm
タルク	タルク
過酸化物 1	ジ-(2-tert-ブチル-ヘロキシイソプロピル)ベンゼン, 95% 過酸化物, 8.98% 活性物質含有量, 半減期温度 1 時間 = 146 °C, t ₉₀ = 175 °C (レオメーター t ₉₀ 約 12 分)
過酸化物 2	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルヘロキシ)ヘキサン, 45% 過酸化物, フォークを含む粉末, 4.96% 活性酸素含有量, 半減期温度 1 時間 = 147 °C, t ₉₀ = 175 °C (レオメーター t ₉₀ 約 12 分)
過酸化物 3	ジ-tert-ブチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデンジ過酸化物, 40% 過酸化物, フォークを含む粉末, 4.23% 活性酸素含有量, 半減期温度 1 時間 = 117°C, t ₉₀ = 145 °C (レオメーター t ₉₀ 約 12 分)
抗酸化剤	ビス[3,3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタン酸]-グリコールエステル, 分子量 794g/モル, 融点 167~171°C
デンプン 1	天然ホテデンプン, ゲル化温度 55°C
デンプン 2	リン酸エステルヒドロキシプロピルホテデンプンに基づく変性デンプン, ゲル化温度 140°C
デンプン 3	リン酸エステルヒドロキシプロピルホテデンプンに基づく変性デンプン, ゲル化温度 65°C
セルロース	純粋ホワイトセルロース粉末及び繊維, セルロース含有率~99.5%, 乾燥損失 5 %, ふるい残渣 32 µm ふるい ~ 5%
カーボンブラック	Monarch 580

【0140】

本発明による試験は、直ちに、また、比較的長期間保存した後のデンプン又はセルロースのいずれの使用によっても、膨張の良好な水準を有する微泡が得られることを示した。膨張挙動に関する結果は、貯蔵後に有意に改善することができた。試験は、更にデンプンの添加が保存後に粘着性を保持することを可能とすることを示す。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

- 〔1〕 (a) 少なくとも 1 種の過酸化物架橋性ポリマー、
 (b) 少なくとも 1 種の過酸化物、
 (c) 少なくとも 1 種の多糖類、及び
 (d) 少なくとも 1 種の吸熱性化学発泡剤

を含む熱膨張性組成物。

〔2〕 少なくとも1種の過氧化物架橋性ポリマーa)は、スチレンーブタジエンブロックコポリマー、スチレンーイソプレンブロックコポリマー、エチレンービニルアセテートコポリマー、官能化エチレンービニルアセテートコポリマー、官能化エチレンーブチルアクリレートコポリマー、エチレンープロピレンージエンコポリマー、エチレンーメチルアクリレートコポリマー、エチレンーエチルアクリレートコポリマー、エチレンーブチルアクリレートコポリマー、エチレンー(メタ)アクリル酸コポリマー、エチレンー2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、エチレンーアクリルエステルコポリマー及びポリオレフィンから選択され、特にエチレンビニルアセテートコポリマー及び官能化エチレンービニルアセテートコポリマーから選択されることを特徴とする、〔1〕に記載の熱膨張性組成物。

10

〔3〕 前記少なくとも1種の多糖類は、デンプン及び／又はセルロース、特にデンプンであることを特徴とする、〔1〕又は〔2〕に記載の熱膨張性組成物。

〔4〕 前記発泡剤は、少なくとも1種のカルボン酸、特に固体の任意に官能化したポリカルボン酸又はその塩、特に固体の有機ヒドロキシ官能化又は不飽和ジ、トリ、テトラ、又はポリカルボン酸又はそれらの塩、好ましくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸、マレイン酸及びそれらの塩、特にクエン酸及びそれらの塩から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の熱膨張性組成物。

〔5〕 前記発泡剤は、少なくとも1種の重炭酸塩、特に炭酸水素ナトリウム及び／又は炭酸水素カリウム、好ましくは炭酸水素ナトリウムを含むことを特徴する、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の熱膨張性組成物。

20

〔6〕 前記発泡剤は、式(I)



〔式中、Xは、O又はSを表し、R1、R2及びR3は、各々独立に、H、置換若しくは非置換のアルキル、置換若しくは非置換のヘテロアルキル、置換若しくは非置換のシクロアルキル、置換若しくは非置換のアリール、又は-C(O)-R4を表す(R4は、H、置換又は非置換のアルキルを表す)〕

の少なくとも1種の尿素誘導体を含み、該尿素誘導体は、特に尿素、N,N-ジメチル尿素、N,N-ジエチル尿素、N,N'-ジメチル尿素、N,N'-ジエチル尿素、4-クロロフェニル-N,N-ジメチル尿素、4,4'-メチレンビス(フェニルジメチル尿素)、1,1-ジメチル-3-(4-クロロフェニル)尿素、1,1-ジメチル-3-(3,4-ジクロロフェニル)尿素、イソホロンビス(ジメチル尿素)、1,1-ジメチル-3-フェニル尿素、1,1-ジメチル-3-(4-エトキシフェニル)尿素、1,1'-(4-フェニレン)-ビス(3,3-ジメチル尿素)、1,1-ジメチル-3-(2-ヒドロキシフェニル)尿素及び1,1-ジメチル-3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)尿素から選択され、特に尿素、N,N-ジメチル尿素、N,N-ジエチル尿素、N,N'-ジメチル尿素及びN,N'-ジエチル尿素から選択されることを特徴とする、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の熱膨張性組成物。

30

〔7〕 〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の熱膨張性組成物を有することを特徴とする、成形体。

40

〔8〕 〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の熱膨張性組成物又は〔7〕に記載の成形体を使用する部材において空洞を封止又は充填するための、部材、特に中空部材を強化又は補強させるための、及び可動部材を接合するための、方法。

〔9〕 〔7〕に記載の成形体を、部材、特に部材の空洞へ導入し、次いで110℃を超える温度に加熱し、熱膨張性組成物を膨張させ、前記部材を封止、充填、強化又は補強させることを特徴とする、部材の空洞を封止又は充填するための、及び部材を強化又は補強させるための、〔8〕に記載の方法。

〔10〕 部材の空洞を音響的に封止するための、及び／又は、水及び／又は湿気から部材の空洞を封止するための、又は部材、特に中空の部材を強化又は補強させるための、〔7〕に記載の成形体の使用。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 K	5/21 (2006.01)	C 0 8 K 5/092
C 0 8 L	1/00 (2006.01)	C 0 8 K 3/26
C 0 8 K	3/01 (2018.01)	C 0 8 K 5/21
		C 0 8 L 1/00
		C 0 8 K 3/01

(72)発明者 ライナー・コールシュトルング
ドイツ68723プラנקシュタット、ゲーテシュトラッセ2／1番

(72)発明者 クラウス・ラップマン
ドイツ69469ヴァインハイムーリッテンヴァイアー、ゲーリングスシュトラッセ3番

審査官 大村 博一

(56)参考文献 特開昭63-150335 (JP, A)
中国特許出願公開第102226015 (CN, A)
特開昭58-098341 (JP, A)
特開2010-047709 (JP, A)
特開2008-208341 (JP, A)
特開2008-162022 (JP, A)
特表2010-513604 (JP, A)
国際公開第2015/140282 (WO, A1)
国際公開第2014/060205 (WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0078445 (US, A1)
特開2003-012844 (JP, A)
特開平11-286570 (JP, A)
近藤 仁, 熱分解型発泡剤とその特徴 [online], 日本ゴム協会誌, 日本, 社団法人 日本ゴム協会, 2001年10月31日, 第74巻 第10号, p.58-p.63, [2020年9月8日検索], インターネット, , URL, https://www.jstage.jst.go.jp/article/gomu1944/74/10/74_10_406/_pdf/-char/ja

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 J 9/00- 9/42
B 2 9 C 44/00-44/60; 67/20
C 0 8 K 3/00-13/08
C 0 8 L 1/00-101/14