

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-47757

(P2010-47757A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.
C08G 18/10 (2006.01)F1
C08G 18/10テーマコード (参考)
4J034

審査請求 有 請求項の数 10 OL 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2009-190357 (P2009-190357)	(71) 出願人	591035368
(22) 出願日	平成21年8月19日 (2009.8.19)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(31) 優先権主張番号	12/196,606		インコーポレイテッド
(32) 優先日	平成20年8月22日 (2008.8.22)		AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
			ントウン ハミルトン ブールヴァード
			7201
			7201 Hamilton Boulevard, Allentown, Pennsylvania 18195-1501, USA
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合多脂環式アミン (MPCA) 及びMPCAアルキレート

(57) 【要約】

【課題】新しい種類の硬化剤を提供する必要性がある。

【解決手段】イソシアネート成分と当該成分の少なくとも一部と反応して重合組成物を提供する樹脂成分とを含み、樹脂成分が4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキサノール、2, 4-ビス[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキシルアミン、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-N-[4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]シクロヘキシル]-シクロヘキシルアミン、4-(p-アミノベンジル)シクロヘキシルアミン、2, 4-ビス(4'-アミノシクロヘキシル)アニリン、及び2, 4'-ビス(4"-アミノシクロヘキシル)-2', 4'-メチレンジアニリンからなる群から選択される少なくとも1種の多脂環式アミン、少なくとも1種の多脂環式アミンのアルキレート、並びにそれらの混合物を含む重合組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソシアネート成分、及び

該イソシアネート成分の少なくとも一部と反応して重合組成物を提供する樹脂成分、を含む重合組成物であって、

該樹脂成分が 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキサノール、2, 4-ビス[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキシルアミン、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-N-[4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]シクロヘキシル]-シクロヘキシルアミン、4-(p-アミノベンジル)シクロヘキシルアミン、2, 4-ビス(4'-アミノシクロヘキシル)アニリン、及び 2, 4'-ビス(4''-アミノシクロヘキシル)-2', 4-メチレンジアニリンからなる群から選択される少なくとも 1 種の多脂環式アミン、該少なくとも 1 種の多脂環式アミンのアルキレート、並びにそれらの混合物を含む、重合組成物。

10

【請求項 2】

該樹脂成分に対する該イソシアネート成分の体積比が、該イソシアネート成分：該樹脂成分＝約 10.00：1.00～約 1.00：10.00 の範囲内の任意の比である、請求項 1 に記載の重合組成物。

【請求項 3】

該イソシアネート成分がモノマー、準プレポリマー、完全プレポリマー、いくつかのポリイソシアネートのブレンド、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載の重合組成物。

20

【請求項 4】

該イソシアネート成分が準プレポリマーを含む、請求項 1 に記載の重合組成物。

【請求項 5】

該準プレポリマーが脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート、及び活性水素含有材料からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 4 に記載の重合組成物。

【請求項 6】

該活性水素含有材料がポリオール、高分子量アミン末端ポリオキシアルキレンポリオール、及びそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 5 に記載の重合組成物。

30

【請求項 7】

イソシアネート成分を提供すること；

4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキサノール、2, 4-ビス[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキシルアミン、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-N-[4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]シクロヘキシル]-シクロヘキシルアミン、4-(p-アミノベンジル)シクロヘキシルアミン、2, 4-ビス(4'-アミノシクロヘキシル)アニリン、及び 2, 4'-ビス(4''-アミノシクロヘキシル)-2', 4-メチレンジアニリンからなる群から選択される少なくとも 1 種の多脂環式アミン、該少なくとも 1 種の多脂環式アミンのアルキレート、並びにそれらの混合物を含む硬化剤を含む樹脂成分を提供すること；並びに

40

該イソシアネート成分の少なくとも一部を該樹脂成分の少なくとも一部と混合すること、

を含む重合組成物を調製する方法であって、

該樹脂成分の該少なくとも一部が該イソシアネート成分の該少なくとも一部と反応して該重合組成物を提供し、その際、該重合組成物中の該樹脂成分に対する該イソシアネート成分の体積比が、該イソシアネート成分：該樹脂成分＝約 1.00：1.00～約 1.20：1.00 の範囲内の任意の比である、

調製方法。

50

【請求項 8】

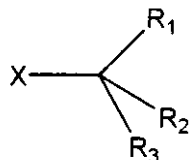
該樹脂成分に対する該イソシアネート成分の体積比が、該イソシアネート成分：該樹脂成分＝約 1.00 : 1.00 である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

イソシアネート成分、及び

次の構造式 I :

【化 1】



10

構造式 I

(式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 がそれぞれ独立して水素原子、1～20 の炭素原子を含むアルキル基、3～12 の炭素原子を含むアリール基、3～12 の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに構造式 I 内に少なくとも 1 種のアルキル基があり及び X がメチレン架橋多脂環式アミンである)

20

を有する有機化合物を含む樹脂成分、

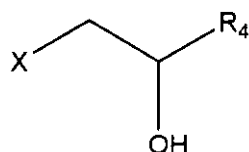
を含む重合組成物。

【請求項 10】

イソシアネート成分、及び

次の構造式 II :

【化 2】



30

構造式 II

(式中、置換基 R_4 が水素原子、1～20 の炭素原子を含むアルキル基、3～12 の炭素原子を含むアリール基、3～12 の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに X がメチレン架橋多脂環式アミンである)

40

を有する有機化合物を含む樹脂成分、

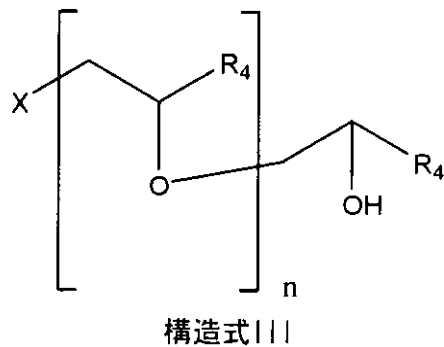
を含む重合組成物。

【請求項 11】

イソシアネート成分、及び

次の構造式 III :

【化 3】



10

(式中、置換基 R_4 が水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びにXがメチレン架橋多脂環式アミンである)

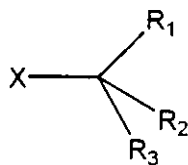
を有する有機化合物を含む樹脂成分、
を含む重合組成物。

20

【請求項 12】

イソシアネート成分を提供すること；
次の構造式 I：

【化 4】



30

構造式 I

(式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 がそれぞれ独立して水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに構造式 I 内に少なくとも1種のアルキル基があり及びXがメチレン架橋多脂環式アミンである)

を有する有機化合物を含む樹脂成分を提供すること；並びに

40

該イソシアネート成分の少なくとも一部を該樹脂成分の少なくとも一部と混合すること

を含む重合組成物を調製する方法であって、

その際、該樹脂成分の該少なくとも一部が該イソシアネート成分の該少なくとも一部と反応して該重合組成物を提供し、その際、該重合組成物中の該樹脂成分に対する該イソシアネート成分の体積比が約1.00：1.00～約1.20：1.00の範囲内の任意の比である、

調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本明細書に開示するのは、混合多脂環式アミン（MPCA）及びそのアルキレート（MPCAアルキレート）、混合多脂環式MPCAアミン及びそのMPCAアルキレートの製造方法、並びに前記混合MPCA及びMPCAアルキレートを含む例えばスプレー塗装されたポリウレアコーティング組成物のような重合組成物である。

【背景技術】

【0002】

本明細書において「重合組成物」なる用語は2以上の繰り返し単位を含む組成物を表す。重合組成物の具体例はポリウレア、ポリウレタン、及びウレア／ウレタン複合エラストマー、またはコーティング組成物を含むが、それらに限定されるものではない。例えばポリウレアエラストマーのような所定の重合組成物は、2～3秒の短さであることができるゲル化時間を有する急速硬化コーティング材である。その急速硬化速度のために、これらのポリウレアコーティング材は、広い範囲の温度にわたって適用することができ、比較的湿度の影響を受けず、そして幅広い種類の基板に使用することができる。その用途の利点に加えて、速い硬化速度は、使用者及び設備の所有者が他のコーティングシステムよりも非常に速く補修場所を使用可能に戻すことを可能とし、請負業者及び所有者の両者の時間及びお金を節約する。これらの利点は、特に、最近の20年にわたってポリウレア産業の著しい成長にすべてつながっている。

【0003】

当産業の1つの課題は専門用語の標準化不足である。専門用語を標準化するための最近の試みには、「純ポリウレア」、複合「ポリウレア－ポリウレタン」、及び「ポリウレタン」コーティングについての多かれ少なかれ独断的な定義が含まれる。試みられた標準化を後押しする推進力は、スプレー塗装工程の際、硬化系の硬化速度及び反応性の両者の最終特性の影響並びに硬化系の湿度に対する感受性である。これらの概要説明は、反応プロセスの化学的性質について焦点を合わせ（成分の製造における化学的性質とは対照的に）、そこでは硬化速度及び潜在的な湿度感受性問題が生ずる。

【0004】

特許及び科学文献の両方並びにポリウレア組成物のコーティングを使用する多くの商用系統において、ポリウレア組成物の多くの例がある。ポリウレアコーティングは、イソシアネート成分を、例えば樹脂ブレンドのようなイソシアネート反応性成分と反応させることによって形成されることができる。イソシアネート成分は概してモノマー、ポリマー、若しくはいくつかのイソシアネートの任意の変異反応体（variant reaction）、準プレポリマー（quasi-prepolymer）、プレポリマー、またはそれらの組み合わせからなってもよい。プレポリマーまたは準プレポリマーはアミン末端ポリマー樹脂、ヒドロキシル末端ポリマー樹脂、またはそれらの組み合わせから作られることができる。イソシアネート反応性成分または樹脂ブレンドは概してアミン末端ポリマー樹脂、アミン末端硬化剤、ヒドロキシル末端ポリマー樹脂、ヒドロキシル末端硬化剤、及びそれらの組み合わせからなることができる。本明細書で用いられる「硬化剤（curing agent）」なる用語は、硬化反応を促進または制御するために重合組成物に添加される化合物または化合物の混合物を表す。所定の系では、「硬化剤」なる用語はまた、鎖延長剤、硬化剤（curatives）、架橋剤のことをいってもよい。樹脂ブレンドはまた、そこに含まれるイソシアネート並びに所定の系では触媒と必ずしも反応し得ない添加剤または他の成分を含んでもよい。

【0005】

これらのポリウレアコーティングの組成は変化するが、組成物中のイソシアネート成分は概して大きく2つの種類：芳香族化合物及び脂肪族化合物に分類され得る。芳香族化合物として規定される系は、例えば4, 4'-メチレンビスイソシアネートベンゼン（4, 4'-methylenediphenyl diisocyanate）（MDI）のような芳香族ポリイソシアネート、並びにそれらの異性体及び付加物を用いることができる。特許及び科学文献の両方に参照されるMDI付加物は、MDIプレポリマー、（プ

10

20

30

40

50

レポリマー及び高濃度の遊離MDIモノマーの混合物を有し、その場で調製され得る) 準プレポリマー、並びにいくつかのMDIプレポリマー及び他のMDIモノマーストリームを有するいくつかの準プレポリマーの混合物を含む。MDI付加物は、反応性を低減し、そしてポットライフを向上するために、高濃度の2, 4'-MDI異性体を有するMDIモノマーを用いて調製されることがある。スプレー塗装用途では、後の特性がゲル化時間及び/または不粘着時間として言及されることがある。組成物はまた、例えば次の硬化剤、ジエチルトルエンジアミン(DETDA)またはジチオメチルトルエンジアミン(ETHACURE(商標)E300)のような1以上のさらなる芳香族成分を用いることもできる。

【0006】

組成物中のイソシアネート成分が脂肪族化合物の場合、イソシアネート反応性成分として用いられる硬化剤もまた概して実際は脂肪族化合物である。脂肪族化合物の硬化剤の例は、ジアルキルメチレンビスシクロヘキシルアミン(商標名CLEAR LINK(商標)で市販されている)または例えばBayer Material Science LLC製のDesmophen(商標)のようなアスパルギン酸エステル生成物を含むが、それらに限定されるものではない。重合組成物中の残りの材料は、イソシアネート及び樹脂ブレンド成分のいずれかまたは両方に添加されることができ、そして実際は芳香族化合物または脂肪族化合物であることができ、任意の多くの追加成分を含んでもよい。重合組成物中の追加材料は、例えば、ポリイソシアネート成分と反応して、準プレポリマーと例えば商標名JEFFAMINE(商標)の硬化剤のような2.0以上の官能性の1以上のアミン末端ポリプロピレンオキシドとを提供するポリアルキレンオキシド(すなわちポリプロピレンオキシド)を含んでもよい。

【0007】

ポリウレア組成物の代表的な用途には、例えばピックアップトラック用のベッドライナー、パイプまたはパイプライン塗装及びライニング、橋梁塗装、目地材及び継ぎ目コーキング、液体薬品及び産業用液体を貯蔵するためのタンク塗装及びライニング、船舶用塗装、屋根塗装、排水処理ライニング、マンホール及び下水管のライニング、並びに「保護塗装」またはライナーの一般的な分類に入る多くのさらなる用途が含まれる。ポリウレア組成物はシート、繊維、発泡体、接着剤、塗装、エラストマー、または他の方法として適用され得る。最終使用及びその用途によって、ポリウレア組成物が少なくとも1つの次の特性: 耐食性、耐摩耗性、塗装しやすさ、耐久性、速い硬化時間、付着力、高抗張力、高伸張、湿度非感受性、柔軟性、及びそれらの組み合わせを示すことが望ましい。最終用途によって、重合組成物が、例えば酸、塩基、炭化水素、燃料、酸化等の様々な攻撃的環境にさらされることにおける安定性を示すことが望ましい。

【0008】

ポリウレア組成物にさらに望まれる特性の1つは、改良された化学的耐性である。例えば米国特許出願公開第2006/0058491号明細書は、例えばポリサルファイドのようなメルカプタン官能基を有する少なくとも1以上の有機化合物を含むポリイソシアネート成分及びイソシアネート反応性成分を有するポリウレタン-ポリウレアポリマーについて記述する。米国特許第6,797,789号明細書は、改良された化学的耐性性能のためのフェノール樹脂を含むフェノール/ポリウレア共重合体について記述する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

幅広い種類の硬化プロファイルを明確に調整するためのツールをエンドユーザーに提供する、及び概して高分子コーティングの総合的な形成自由度を改良する、新しい種類の硬化剤について認識された必要性がある。さらにまた、当技術分野において、改良された化学的耐性を提供できる硬化剤の種類を提供する必要性もあり得る。

【課題を解決するための手段】

【0010】

混合多脂環式アミン（MPC A）及びそのアルキレート（MPC Aアルキレート）は、例えば複数成分のコーティング用途で用いられ得るこれらの混合MPC Aアミン、MPC Aアルキレート、及びそれらの組み合わせを含む硬化剤及び重合組成物として用いられることができ、本明細書に記載される。一実施態様では、イソシアネート成分と、イソシアネートの少なくとも一部と反応して重合組成物を提供する樹脂成分とを含む重合組成物が提供され、樹脂成分は4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、4-〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕-シクロヘキサノール、2, 4-ビス〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕-シクロヘキシルアミン、4-〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕-N-〔4-〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕シクロヘキシル〕-シクロヘキシルアミン、4-（p-アミノベンジル）シクロヘキシルアミン、2, 4-ビス（4'-アミノシクロヘキシル）アニリン、及び2, 4'-ビス（4''-アミノシクロヘキシル）-2', 4-メチレンジアニリンからなる群から選択される少なくとも1種の多脂環式アミン、少なくとも1種の多脂環式アミンのアルキレート、並びにそれらの混合物を含む。

10

【0011】

他の実施態様では、重合組成物を調製する方法が提供され、当該方法はイソシアネート成分を提供すること；4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、4-〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕-シクロヘキサノール、2, 4-ビス〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕-シクロヘキシルアミン、4-〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕-N-〔4-〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕シクロヘキシル〕-シクロヘキシルアミン、4-（p-アミノベンジル）シクロヘキシルアミン、2, 4-ビス（4'-アミノシクロヘキシル）アニリン、及び2, 4'-ビス（4''-アミノシクロヘキシル）-2', 4-メチレンジアニリンからなる群から選択される少なくとも1種の多脂環式アミン、少なくとも1種の多脂環式アミンのアルキレート、並びにそれらの混合物を含む硬化剤を含む樹脂成分を提供すること；並びにイソシアネート成分の少なくとも一部を樹脂成分の少なくとも一部と混合することを含む重合組成物を調製する方法であって、その際、樹脂成分の少なくとも一部がイソシアネート成分の少なくとも一部と反応して重合組成物を提供し、その際、重合組成物中の樹脂成分に対するイソシアネート成分の体積比が、イソシアネート成分：樹脂成分＝約1.00：1.00～約1.20：1.00の範囲内の任意の比である。

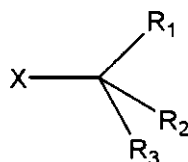
20

30

【0012】

さらに他の実施態様では、
イソシアネート成分、及び
次の構造式 I：

【化1】



40

構造式 I

（式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 がそれぞれ独立して水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに構造式 I 内に少なくとも1種のアルキル基があり及びXが多脂環式アミンである）

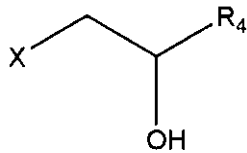
50

を有する有機化合物を含む樹脂成分、
を含む重合組成物が提供される。

【0013】

さらなる実施態様では、
イソシアネート成分、及び
次の構造式 I I :

【化 2】



構造式 I I

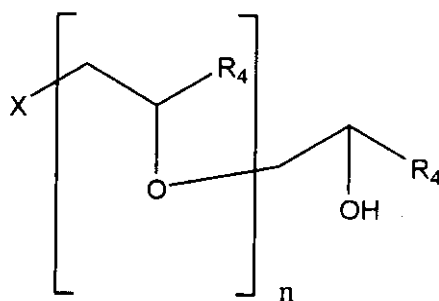
(式中、置換基 R_4 が水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに X がメチレン架橋多脂環式アミンである)

を有する有機化合物を含む樹脂成分、
を含む重合組成物が提供される。

【0014】

さらに他の実施態様では、
イソシアネート成分、及び
次の構造式 I I I :

【化 3】



構造式 I I I

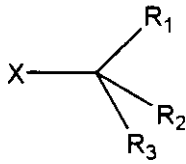
(式中、置換基 R_4 が水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに X がメチレン架橋多脂環式アミンである)

を有する有機化合物を含む樹脂成分、
を含む重合組成物が提供される。

【0015】

さらなる実施態様では、重合組成物を調製する方法が提供され、当該方法はイソシアネート成分を提供すること；

次の構造式 I :
【化 4】



構造式 I

10

を有する有機化合物を含む樹脂成分を提供すること（式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 がそれぞれ独立して水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに構造式 I 内に少なくとも1種のアルキル基があり及びXがメチレン架橋多脂環式アミンである）；並びに

イソシアネート成分の少なくとも一部を樹脂成分の少なくとも一部と混合すること、
を含み、

20

その際、樹脂成分の少なくとも一部がイソシアネート成分の少なくとも一部と反応して重合組成物を提供し、その際、重合組成物中の樹脂成分に対するイソシアネート成分の体積比が、イソシアネート成分：樹脂成分＝約1.00：1.00～約1.20：1.00の範囲内の任意の比である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書に開示するのは、例えば改良された化学的耐性を有する重合組成物を提供できる、または代わりに、製造業者ら及び／またはエンドユーザーが周知の配合に変化をもたらして既存製品の化学的耐性を改良することを可能とすることができる、混合多脂環式アミン（MPCA）及びそのアルキレート（MPCAアルキレート）である。後の実施態様では、本明細書に記載される混合硬化剤が、標準の分析技術によって測定される緩やかなものから攻撃的な範囲の化学的耐性の要求がある特定の用途のために、製造業者ら及び／またはエンドユーザーが既存配合を改良することを可能とする。また本明細書に記載されるのは、イソシアネート成分及び樹脂成分を含む重合組成物であり、樹脂成分の少なくとも一部がイソシアネート成分と反応性があり、その際、樹脂成分は硬化剤として混合多脂環式アミン及び／または混合多脂環式アミンのアルキレート誘導体を含む。

30

【0017】

増加した架橋密度を有する重合組成物は概して改良された化学的耐性を実証し、例えば減少した膨張、化学物質（例えば酸性環境、塩基性環境、所定の溶媒環境など）にさらした後の物理的特性のより良好な保持、またはその両方によって測定される。理論に束縛される意図はないが、増加した架橋密度は増加したハードセグメント含有量、2より大きい官能性を有するアミン系硬化剤を用いた化学的架橋、またはそれらの組み合わせによって影響され得る。重合組成物の化学的耐性は、例えば本明細書に記載されるようなこれらの混合された芳香族及び脂肪族の硬化剤を使用することから生じるより高い割合の架橋によって改良され得る。

40

【0018】

いくつかの実施態様では、本明細書に記載される重合組成物は2以上の成分：イソシアネート成分及び樹脂成分を含む。樹脂成分はまた本明細書でイソシアネート反応性成分として言及され、イソシアネート反応性成分の少なくとも一部がイソシアネート成分の少な

50

くとも一部と反応する。これらの実施態様では、例えばポリウレア及びポリウレタンポリマーのような重合組成物がイソシアネート成分及び樹脂成分を含み、本明細書ではAサイド及びBサイドとしてそれぞれ称される。重合組成物中に存在するイソシアネート成分及び樹脂成分の体積比は、イソシアネート成分：樹脂成分＝約10.00：1.00～約1.00：10.00の範囲の任意の比であることができる。そのような比率の例は、次の任意の比率を含むが、それらに限定されるものではない：約10.00：1.00、9.00：2.00、8.00：3.00、7.00：4.00、6.00：5.00、5.00：5.00、4.00：10.00、3.00：9.00、2.00：8.00、1.00：10.00。例えば衝突混合に関する用途のようないくつかの好ましい実施態様では、樹脂成分に対するイソシアネート成分の体積比が、イソシアネート成分：樹脂成分＝約1.00：1.00～約1.20：1.00のイソシアネート：樹脂の範囲の任意の比である。例えば、イソシアネート成分：樹脂成分の体積比が約1.00：1.00、あるいは約1.20：1.00、あるいは約1.00：1.20であってもよい。イソシアネート及び樹脂成分を含む好適な重合組成物の例は、参照として本明細書に組み込まれる米国特許第6,403,752号明細書に記載されている。イソシアネート成分は、モノマー、準プレポリマー、完全プレポリマー、いくつかのポリイソシアネートのブレンド、またはそれらの組み合わせであることができるポリイソシアネートを含んでもよい。イソシアネート成分が完全プレポリマーを含む実施態様では、ポリイソシアネートが所定量のポリアミンまたはポリオールとあらかじめ反応して、ポリアミンまたはポリオールのそれぞれの反応部位が、ポリイソシアネートの1つの反応部位に共有結合する場合に、完全プレポリマーが形成され得る。これらの実施態様では、ポリイソシアネートの残っている未反応部位が、樹脂成分または重合組成物のBサイドとさらに自由に反応し得る。イソシアネート成分が準プレポリマーを含む実施態様では、所定量のポリアミンまたはポリオールが樹脂またはBサイド内に存在し得て、その量は完全プレポリマーを形成するために用いられる必要量より少ない。その結果物は、プレポリマーと、完全プレポリマーと比べて比較的多くの量の未反応ポリイソシアネートとの混合物である。イソシアネート成分が単量体であるポリイソシアネートまたは準プレポリマーを用いるポリイソシアネートを含む重合組成物において、樹脂成分中のイソシアネート反応性成分は、より高分子量成分（最終のポリマーに柔軟性を付加する）及びより低分子量成分（最終のポリマーに強度特性を付加する傾向がある）のブレンドを含んでもよい。「より高分子量」なる用語は、400より大きい分子量を有する化合物を示すと意図され、そして「より低分子量」なる用語は、400以下の分子量を有する化合物を示すと意図される。いくつかの実施態様では、イソシアネート成分は少なくとも2つのイソシアネート群からなり得る。これらのまたは他の実施態様では、イソシアネート成分は二量体または例えばヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）三量体のような三量体からなることができる。

【0019】

上述のように、重合組成物はイソシアネート成分を含む。組成物のイソシアネート成分は脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート、プレポリマー、イソシアネートから生じた準プレポリマー、及びそれらの組み合わせを含んでもよい。イソシアネートは、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、またはそれらの組み合わせからなってもよい。イソシアネート成分が1以上の芳香族イソシアネートを含む実施態様では、芳香族イソシアネート化合物の例がメチレンビスフェニルイソシアネート（MDI）異性体、トルエンジイソシアネート異性体、フェレンジイソシアネート異性体、シリレンジイソシアネート異性体、及びナフチレンジイソシアネート異性体を含むが、それらに限定されるものではない。1つの特定の実施態様では、組成物がMDIイソシアネートを含む。他の実施態様では、組成物が芳香族イソシアネートに加えて、または代わりに、脂肪族イソシアネートを含む。脂肪族イソシアネートの例はヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（例えば1種の異性体混合物がDESMODUR（商標）Wの商標名でBayerから市販されている）を含むが、それらに限定されるものではない。これらのイソシアネー

トモノマーは修飾され及び／または付加されて様々な所望の特性を配合のAサイドに提供する。イソシアネート成分は、上述の典型例となるポリイソシアネート及び用いられ得る他のイソシアネートに限定されるものとは意図されないと理解される。

【0020】

1つの特定の実施態様では、イソシアネートモノマーは、イソシアネート反応官能性が2以上のイソシアネート反応性部分を有するイソシアネートのプレポリマーまたは準プレポリマーを調製することによって修飾される。ポリオールが一般に用いられ、ポリプロピレングリコール（PPGs）、ポリテトラメチレングリコール（PTMEGs）、ポリエチレングリコール（PEGs）、ポリエステル、ポリカプロラクトン、及びブレンド、並びにこれらの種類のイソシアネート反応性材料の共重合体を含むことができる。本明細書で用いられるように「ポリオール」なる用語は、単一のポリオールまたはブレンドしたポリオールをいう。ジアミン、チオエーテル、及び他のイソシアネート反応性材料もまた単独でまたは組み合わせて用いられてもよい。

10

【0021】

イソシアネート成分またはAサイドはまた、その中に含まれるイソシアネート及びまたは樹脂に対して反応性または非反応性であり得る様々な他の添加物をさらに含んでもよい。添加反応成分は、例えば反応性希釈剤（例えばプロピレンカーボネート）、可塑剤、フィラー、及び顔料のような成分を含んでもよいが、それらに限定されるものではない。非イソシアネート反応種は、例えば顔料、フィラー、接着促進剤、及び粘度調整剤として用いられる。他の添加剤は安定剤及び可塑剤を含んでもよいが、それらに限定されるものではない。

20

【0022】

いくつかの実施態様では、重合組成物を生成するために用いられるイソシアネート成分の量が、配合のアミンまたは硬化部分の量及び当量に依存する。これらの実施態様では、本明細書に記載される混合多脂環式アミン中に含まれる活性水素原子に対するイソシアネート基の当量の範囲は0.75～1.25、あるいは0.90～1.1、あるいは0.95～1.05の範囲であることができる。

【0023】

いくつかの実施態様では、イソシアネート成分の官能性は、2～約3の範囲であることができる。そのような範囲の例は、次の範囲のいずれか1つまたは次の範囲の組み合わせを含むが、それらに限定されるものではない：2～2.1；2～2.3；2～2.5；2～2.8；2.1～約3.0；2.3～約3.0；2.5～約3.0；2.8～約3.0；及びそれらの組み合わせ。

30

【0024】

本明細書に記載される重合組成物は、オリゴマーのポリイソシアネート（例えば二量体、三量体、重合体など）及び修飾されたポリイソシアネート（例えばカルボジイミド、ウレトニーイミンなど）をさらに含んでもよく、樹脂サイドで本明細書に記載される硬化剤とともに用いられてもよい。これらの実施態様では、ポリイソシアネートは「そのまま」またはあらかじめ反応させたものが用いられてもよい。

【0025】

上述のように、重合組成物はまた、イソシアネート反応性成分あるいは樹脂成分あるいはBサイド成分を含む。樹脂成分はいくつかの成分からなってもよく、樹脂の少なくとも一部がその中に含まれるイソシアネート成分の少なくとも一部、及び例えば顔料、接着促進剤、フィラー、光安定剤、触媒、及びそれらの組み合わせの、しかしそれらに限定されるものではない様々な他の添加剤と反応する。本明細書で議論される重合ブレンド中のイソシアネート成分は、本明細書に開示される硬化剤を含む樹脂ブレンドまたは硬化剤としての混合多脂環式アミン及び／若しくは混合多脂環式アミンのアルキル化誘導体を用いて反応または硬化される。硬化は、ジアミン単独または本明細書に記載されるもののよう他のポリアミン若しくはポリオールとの組み合わせのいずれかを用いて起こり得る。

40

【0026】

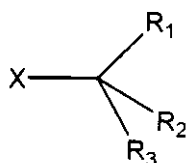
50

1つの特定の実施態様では、硬化剤は、メチレン架橋ポリ（シクロヘキシルーアロマティック）アミンのアルキル化混合物である。すなわち、多脂環式第一級アミンは概して、ポリ（第一級）アミノ脂環式で置換された脂環式アミン、芳香族アミン、メチレン架橋脂環式アミン、メチレン架橋芳香族アミン、またはメチレン架橋混合脂環式／芳香族アミンとして化学的に特徴付けられ、そこではポリとは少なくとも2つの置換基、及び可能な開放化学的位置によってのみ限定される最大値をいう。好適なアミノアルキルシクロヘキシルアミンの例は4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、4-〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕-シクロヘキサノール、2, 4-ビス〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕-シクロヘキシルアミン、4-〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕-N-〔4-〔（4-アミノシクロヘキシル）メチル〕シクロヘキシル〕-シクロヘキシルアミンなどを含む。アミノアルキルシクロヘキシルアミン及びアミノアラルキルシクロヘキシルアミンの商業的混合物が、「混合多脂環式アミン（Mixed Polycycloaliphatic Amines）」（MPCA）の商標名で本出願の出願人によって販売されている。一実施態様では、メチレン架橋ポリ（シクロヘキシルーアロマティックアミン）は、粗メチレンジアニリンまたは硬化されたジ（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタンの水素化によって生成されたいくつかのポリ（シクロヘキシルアロマティック）アミンの混合物の蒸留から得られた残留物である。重合組成物中の硬化剤として用いられる好適な混合多脂環式アミンのさらなる例は、例えば米国特許第5, 280, 091号明細書に記載される。これらの混合多脂環式アミン（MPCA）の有益なアルキレートは次の一般式Iを有する有機化合物を含む：

10

20

【化5】



構造式 I

30

式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 がそれぞれ独立して水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに構造式I内に少なくとも1種のアルキル基があり及びXがメチレン架橋ポリ（シクロアリファティックーアロマティック）アミン（MPCA）である。 R_1 、 R_2 、及び／または R_3 がアルキル基の場合、アルキル基は、1～20、あるいは2～12、あるいは2～6の炭素原子を含む、直鎖または分枝鎖のいずれかのアルキル基である。代表的なアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、並びに様々な異性体のペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、及びデシル基を含む。アルキル基、アラルキル基、及び／またはアリール基のいずれか1種または全部が飽和または不飽和であり得る。上述のように、構造式Iの構造は、例えばMPCAのような多脂環式アミンであるXに付加される。構造式Iにおいて、置換基 R_1 、 R_2 、及び R_3 が、最初は1または2の水素原子が結合していた窒素原子にて、XまたはMPCAに付加される。いくつかの実施態様では、硬化剤は1以上の非アルキル化MPCAである。他の実施態様では、硬化剤は1以上のアルキル化MPCAである。さらなる実施態様では、硬化剤は1以上の非アルキル化MPCA及び1以上のアルキル化MPCAの混合物である。

40

【0027】

いくつかの実施態様では、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基が、例えばO

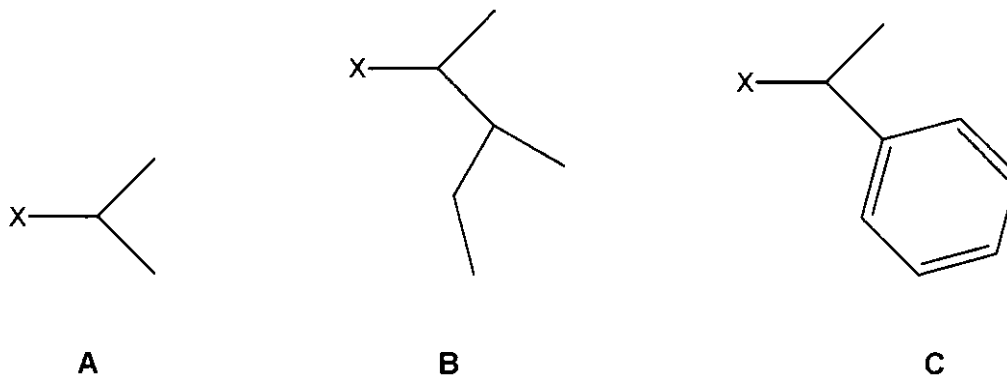
50

、N、及びSのようなしかしそれらに限定されるものではない1以上のヘテロ原子で置換されてもよい。これらのまたは他の実施態様では、アルキル基、アリール基、またはアラキル基が1以上の芳香族基で置換されてもよい。これらの実施態様では、上記の構造式Iを有する有機化合物中の置換基が、例えば還元的アルキル化のようなしかしそれらに限定されない重合組成物を提供する反応を妨げないことが好ましい。例えば、エーテルは、エーテルが反応しなければ化合物内に存在してもよいが、しかしながら、チオエーテルは、還元的アルキル化を行うために必要な触媒を妨害し得る。触媒を妨害せずに有機化合物内に存在し得る置換基が当業者に知られるだろう。

【0028】

1つの特定の実施態様では、混合多脂環式アミンが還元的アルキル化法を用いて調製される。還元的アルキル化調製方法は、例えばアルデヒドまたはケトンを用いて、反応生成物中に炭化水素断片を提供し得る。アルデヒドまたはケトンの固有性は、それぞれのR置換基、または構造式I及び得られる反応生成物中に提供される R_1 、 R_2 、または R_3 の固有性を決定する。以下の構造、あるいはA、B、及びCは、本明細書に記載されるがそれらに限定されるものではない混合多脂環式アミンの様々な実施態様である。これらの実施態様は、MPAC反応生成物または構造A、B、及びCのそれぞれの調製において、アセトン、メチルイソブチルケトン、及びベンズアルデヒドを用いて生成され得る炭化水素断片を説明する。

【化6】



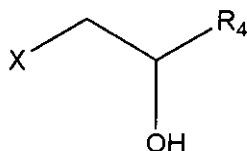
【0029】

一実施態様では、R置換基のいずれか1つまたは反応生成物中の R_1 、 R_2 、若しくは R_3 が独立してエーテルの形態中に酸素部分を含む。

【0030】

他の実施態様では、アルキレート基が、次の構造式II:

【化 7】



構造式II

10

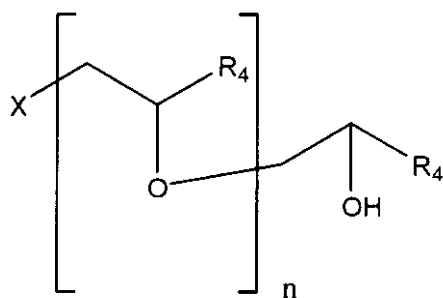
を有する反応生成物を生成するためのアルキル化プロセスの成分として、例えばエチレンオキシド（EO）またはポリプロピレンオキシド（PO）のようなエポキシ基との反応からの断片からなってもよい。上記の構造式IIでは、置換基 R_4 が水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びにXがメチレン架橋多脂環式アミン（MPCA）である。一実施態様では、エチレンオキシドがアルキル化プロセスに用いられる場合、 R_4 は例えばHである。他の実施態様では、プロピレンオキシドがアルキル化プロセスに用いられる場合、 R_4 は例えば CH_3 である。

20

【0031】

さらなる実施態様では、 R_4 は例えば、以下の構造式III：

【化 8】



構造式III

30

を有する反応生成物を提供するためのアルキル化プロセスにおける、例えばエチレンオキシド（EO）またはポリプロピレンオキシド（PO）から形成される短鎖オリゴマーである。これらの実施態様では、EOまたはPOとのアミンの反応は必ずしも還元的アルキル化反応を必要としない。構造式IIIを有する得られた反応生成物または化合物はイソシアネート反応物であるが、アミンイソシアネート反応よりも著しく遅い。構造式IIIでは、置換基 R_4 が水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、Xがメチレン架橋多脂環式アミン（MPCA）であり、並びにnは1～10の範囲の数である。上記の構造式IIIでは、オリゴマーの長さはそれらに限定されるものではない。いくつかの実施態様では、所望の反応生成物は、反応生成物中に含まれるそれぞれの窒素原子に付加されたわずかな平均約1単位を有するだろう。このまたは他の実施態様では、nは、OとよりもNとの比較的速い反応速度に貢献し得る1～3の範囲の数である。この特定の実施態様では、ヒドロキシル基の反応速度がアミンよりも非常に遅いので、ヒドロキシル基はポリウレア反応に加わらず、純ポリウレアの称号が維持される。

40

50

本明細書で用いられる「純ポリウレア」なる用語は、出発成分が片側にイソシアネート官能基及び他方にアミン官能基があるポリウレアエラストマーである。エラストマーのアミン官能基側は、イソシアネートと反応性がある、最小限の意図的に加えられたヒドロキシル官能基のみを有するとしてさらに定義される。「最小限の」量は、約0～約20%の加えられたヒドロキシル官能基の範囲であってもよい。

【0032】

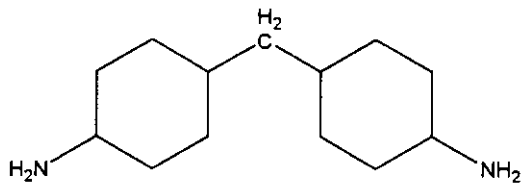
1つの特定の実施態様では、MPCA混合アルキレートは蒸留残留物の組成物を反映するアミンの混合物を含む。この実施態様において、残留物の主な成分が次に示され、当該残留物はまた硬化剤の混合物の全体を基にした質量パーセントの範囲を含む：

【化 9】

成分：

CAS番号 範囲 (%)

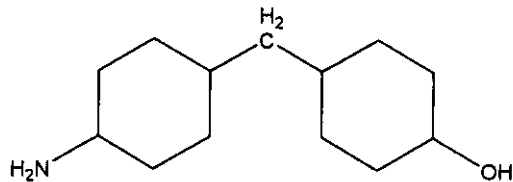
1. ジ (4-アミノシクロヘキシル) メタン (「PACM」)



1761-71-3 0 - 10 %

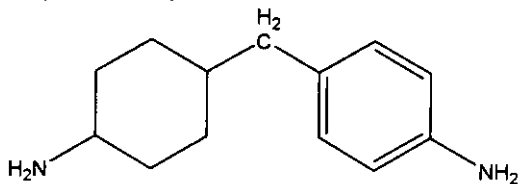
10

2. 4-[(4-アミノシクロヘキシル) メタン] シクロヘキサノール (「PACM-OH」)



52314-58-6 0 - 25 %

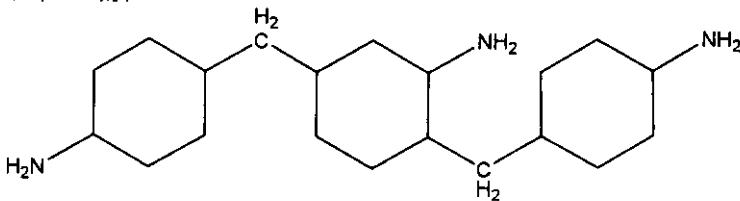
3. (「1/2-PACM」)



26480-77-5 0 - 30 %

20

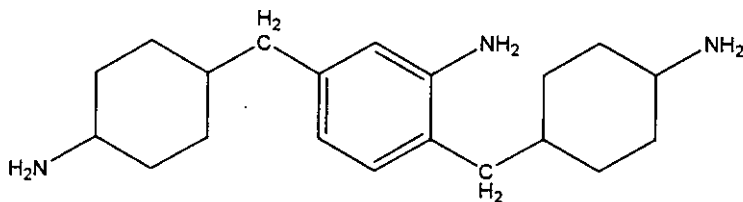
4. (「三環」)



25131-42-4 0 - 50 %

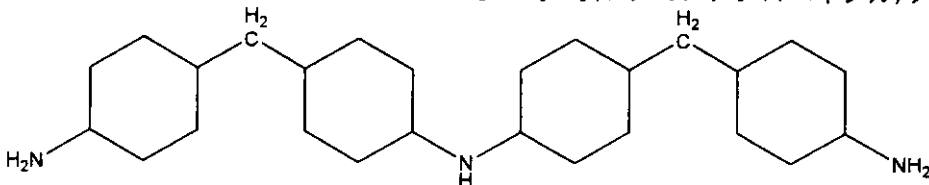
30

5. (「三環」)



該当なし 0 - 40 %

6. 4-[(4-アミノシクロヘキシル) メチル] -N- [4-[(4-アミノシクロヘキシル) メチル] シクロヘキシル]



69868-18-4 0 - 35 %

40

いくつかの実施態様では、MPCAアルキレートは、上記の主な材料、1、2、3、4、5、6、及びそれらの組み合わせの少なくとも1種または全てを含む。

【0033】

MPCAアルキレートは、上述したアルキレート断片で、1窒素あたり最大平均1つの

50

水素を置き換える。1窒素原子あたり平均1つの水素より多い置換は、イソシアネートとの反応に関して許容できない水準の連鎖停止分子を生じることがあり、そしてまた物理的特性及び／または化学的耐性に関して貧弱な性能の生成ポリマーを生じることもある。概して、20%より多い置換は、特性及び／または性能において、許容できない低下を生じることがある。

【0034】

スプレーポリウレア系のBサイドを含むイソシアネート反応性成分は、主に、アミン官能性鎖延長剤及び架橋剤を含むが、ポリオールの一部または他のイソシアネート反応性鎖延長剤及び架橋剤を含んでもよい。「鎖延長剤」及び「架橋剤」なる用語の区別は、イソシアネート反応性部分の機能であり、例えば鎖延長剤は官能性が2を有するのに対して、架橋剤は2より大きい官能性を有する。一般に用いられるアミンは、ジエチルトリエンジアミン（DETDA、Albermarle製のE100としても知られている）、ジメチルチオトリエンジアミン（Albermarle製のE300としても知られている）、アルキルメチレンジアニリン（Unlink products製のアルキルMDA）を含むがそれらに限定されるものではなく、例えばD230、D400、及びD2000のような一連のジアミノポリ（プロピレングリコール）のいずれか1種も一般に用いられ、数字番号は全体の分子量を示す。例えばJEFFAMINE T5000、分子量5000の三官能性ポリ（プロピレングリコール）トリアミンのような類似の骨格を有するより高い官能性生成物もまた一般に用いられる。多くの他の芳香族及び脂肪族アミンもまた成分として用いられることができる。すくなくとも2の官能性を有するポリオール成分が使用されることができ、例えばポリ（プロピレングリコール）、エチレンオキシドで封鎖されたポリプロピレングリコール、他のポリエーテル、ポリエステル、及びポリカプロラクトンがある。ポリウレア配合においては、純ポリウレアとしての系を示す能力を保持するために、全アミンよりも低い濃度、通常Bサイドの20%以下で、ポリオールが使用される。ポリウレタン-ポリウレアのハイブリッドはスプレー配合のBサイドに20%より多いポリオールを使用し、純ポリウレタンは系のBサイドに全ポリオールを使用する。Bサイドはまた、例えば、可塑剤（イソシアネート反応性または非反応性）、フィラー、顔料、及び／または触媒を含む多くの他の成分を含んでもよい。

【0035】

Aサイド及びBサイドは、最終生成物の必要性に依存して配合されることができる。いくつかの実施態様では、A及びBサイドは複数成分スプレー装置内でブレンドされる。ポリウレア硬化の速い性質に起因して、複数成分スプレー装置が用いられて、重合組成物のA及びBサイドを混合して基板上にスプレー塗装してコーティングまたはコーティングされた基板を提供することができる。これらの実施態様では、イソシアネート成分及び樹脂成分を保持するための2以上の独立チャンバーを含む複数成分スプレー装置を用いて、基板上にコーティングを提供するために、重合組成物が生成されてそして塗装される。組み立てラインは、チャンバーを、ヒーターによって所望の温度に加熱され及び加圧されることができる加熱された組み立てラインに2つの成分（Aサイド及びBサイド）を適切に定量して入れる（meter）プロポーションナーに接続する。いくつかの実施態様では、スプレー操作は約1,000psi〜約3500psiの範囲の圧力で行われることができる。このまたは他の実施態様では、スプレー操作は約120°F〜約190°Fの範囲の温度で行われることができる。さらなる実施態様では、温度は室温と同じ低さでもよい。一旦加熱及び加圧されると、次いで2以上の成分がスプレーガン内に位置するミキシングチャンバーに送られて衝突混合され、その後ノズルを通して基板上にスプレーされる。塗装用複数成分スプレー装置を用いるほとんどのコーティング系は、非常に速い硬化時間を有し、数秒以内に基板上にポリマー層として硬化を開始する。好適な装置は、例えばGraco FUSION、GUSMER（商標）GX-7、またはGUSMER（商標）GX-8のような衝突混合スプレーガンを取り付けたGUSMER（商標）H-2000、GUSMER（商標）H-3500、及びGUSMER（商標）H-20/35タイプのプロポーションングユニット（Graco-Gusmer of Lakewood, N

． J． 製の全ての装置が入手可能）を含んでもよい。機能的に同様の装置が広範囲の製造業者から入手可能である。

【0036】

1つの特定の実施態様では、1：1の体積混合比及びスプレー比向けに設計されたGUSMER（商標）H-20/35を用いて、重合組成物が生成されて塗装される。1：1の比の場合には、Aサイド及びBサイドが、混合時に硬化剤が理論上の化学量論性の95%で存在するように配合されるが、最終のポリウレタにおいて特定の所望の結果を達成するために、この比は+/-10%以内で変化されることができる。一般に入手可能なAサイドポリウレタスプレー成分は、14～16%のNCO範囲であることが多い。しかしながらAサイドまたはイソシアネート成分の配合は、この特定のNCO（%）の範囲に限定されない。スプレーポリウレタ配合のA及びBサイドの配合自由度は、得られる比（すなわち例えば1：10～10：1）に適合させるために、入手可能な材料及び好適なスプレー装置の利用性によってのみ制限される。

10

【0037】

複数成分スプレー装置が、本明細書に記載される光安定重合組成物を塗装する方法として本明細書に記載されるが、他の方法が重合組成物を調製及び生成することに用いられてもよい。例えば、重合組成物が圧縮成形または例えば反応射出成形（RIM）方法のような射出成形方法を用いて生成されてもよい。さらには、遅い硬化系に配合される場合は、重合組成物が、例えば回転塗布、低圧スプレー、ディップ、またはこて塗り技術のようなしかしそれらに限定されるものではない他の技術によって塗装されることができる。

20

【0038】

説明に役立つがそれらに限定されるものではない例を以下に示す。次の例では、特に断りが無ければ、面積パーセントガスクロマトグラフィー（GC）分析は、0.17 μmの膜厚みで25mの長さのHP-5カラムを用いて行われた。重合コーティングの物理特性に関する第3表及び第4表の試験結果が、2インチ/分の速度で引くダイC試験片を使用するASTM D-412標準を用いて得られた。引裂強さはASTM D-624標準を用いて得られた。

【実施例】

【0039】

例1A：MPCAアセトン還元アルキレートの調製

30

混合多脂環式（MPCA）アミンの出発材料がGC分析を用いて分析され、重量パーセントで提供される次の材料を含むことが分かった：

PACM	（材料1）	5.4%
PACM-OH	（材料2）	4.9%
1/2 PACM	（材料3）	11.0%
三環	（材料4及び5）	56.5%
第二級アミン	（材料6）	21.7%

上記の混合物は、混合物の全質量パーセントを100%とする触媒または10%のカーボン担持パラジウム（50%ウェット）をさらに含んだ。

【0040】

40

2198グラム（g）あるいは6.97モル量の上記のMPCA混合物が1424グラム（24.55モル）のアセトンと組み合わせられ、そして混合物が均一になりMPCA及びアセトンの事前混合物を提供するまで、2ガロンのナルゲン容器内で回転された。6.0gの量のカーボン担持パラジウム（Pd/C）触媒が1.5ガロンの反応炉に詰められ、その後にMPCA及びアセトンの約3572グラムの事前混合物が入れられた。反応炉は窒素（N₂）で数回パージされて圧密に確定され、次いで1平方インチあたり（psi）435パウンドの圧力で水素（H₂）を用いてパージ及び漏れ点検を行った。攪拌速度は1分あたり100回転（rpm）であって、温度は80℃に上げられ、その時点で反応炉は800psiのH₂の一定圧力に設定された。反応炉を、H₂バラスト圧力を監視しながら約21時間、進行させた。H₂バラスト圧力の減少速度が示され、反応は約8.4時

50

間以内でほぼ完了した。粗反応の混合物はろ過されて反応で消費されなかったいずれの触媒も除去して、次いで真空で蒸発させてイソプロピルMPCAを生成した。カールフィッシャー水分測定によって、生成物中に350 ppm (parts per million)の水があることが示された。アミン滴定の結果によれば、非アルキル化MPCAが112 g/eqvだったのに対して6.77 meq/g (147.7 g/eqv)であり、連続的なアルキル化が起こったことが示された。36の当量増加は、1窒素あたり約(36/42)0.86単位のアアルキル化濃度を示す。

【0041】

例1B：MPCAアセトン還元アルキレートの調製

1リットルのステンレス鋼(SS)容器が、例1Aからの300グラム(0.95モル)のMPCA、6.0gの2%Pd/C触媒、及び30グラムのイソプロピルアルコールで充填された。混合物は約60~70℃の温度及び100 psiのH₂圧力に高められ、次いで190.8グラム(3.3モル)のアセトンが10分間にわたって加えられた。次いで、混合物は130℃の最高温度、800 psiのH₂の最大圧力まで高められた。H₂圧力の監視によって顕著なH₂の取り込みが分かった。260g(0.82モル)のMPCA、70gのイソプロピルアルコール、及び165.4g(2.85モル)のアセトンを用いて手順を繰り返した。さらに1/2の量(3.0g)の2%Pd/C触媒を添加した。2つの試料が組み合わされ、約50℃で0.2µmのフィルターに通されてTHF中でろ過された。ガスクロマトグラフィー分析によって、2つの試料がそれぞれ生成物の複合混合物を生成したが、最初の混合溶離液はほぼ消失し、そしてアルキレート種の特性的な新しい群の後の溶出成分の出現をもたらしたことが分かった。溶媒を除去した後、滴定によって、AEWが149及び比重が0.97であると測定された。AEWは1窒素あたり約(37/42)0.88のアアルキル化濃度を示す。

【0042】

例1C：MPCA-MIBK還元アルキレートの調製

20.5グラムの量の10%Pd/C触媒(50%ウェット)(MPCA+MIBKを基にして3質量%)が、1リットルのSS反応炉に充填され、その後に165.75グラム(1.66モル)のメチルイソブチルケトン(MIBK)中に溶解した149.8グラム(0.48モル)のMPCAが充填された。反応炉は、N₂を用いて3回パージされそして漏れ点検が行われ、次いで、H₂を用いて3回パージされそして漏れ点検が行われた。反応混合物は90℃に加熱され、H₂バラストタンクに接続された100 psiのH₂で充填された。反応を22時間進行させ、次いでH₂圧力を800 psiに上げて、さらに5時間進行させた。次いで、粗反応混合物が圧力フィルター装置を用いて0.5µmのフィルターでろ過され、その後、真空蒸発によって過剰なMIBKを除去した。以下の第1表に示したGC分析によってアルキル化が起こったことが示され、及びアミン滴定が5.58 meq/g (AEW 179.2 g/eqv)を示した。AEWは、1窒素あたり(67/86)0.78のアアルキル化濃度を示す。

【0043】

【表1】

第1表：GC面積%分析

保持時間	MPCA	MIBKアルキレート
<26分	30.71	0
26~35分	0	89.01
35~40分	68.29	10.99

1) 40分以下のみで溶出したピークのデータ

10

20

30

40

50

【0044】

例2 MPC A-メチルイソブチルケトン (MIBK) 還元アルキレートを含むポリウレアポリマーの調製

上記の例1Cと同様の方法で調製された28%のMPC A-メチルイソブチルケトン (MIBK) 還元アルキレート、8.4%のE100 (Aldermarle社から提供されている)、2%のJEFFAMINE (商標) T-5000、31.5%のJEFFAMINE (商標) D2000、及び30%の (Jeffamine D2000アルキレートである) JEFFAMINE (商標) SD-2001からなるポリウレアBサイドまたは樹脂成分が調整された。Aサイドまたはイソシアネート成分は、Rubinate 9480 (Huntzman社から提供されている) からなる。A及びB成分の両方が、GUSMER (商標) GX-7衝突混合スプレーガンを用いて、約160°Fに加熱されそして約2500 psiの圧力でろうを塗った金属パネル上にスプレーされた。約18インチ×18インチの大きさの2枚のシートを、試験前に第1のシートを70°Cで一晩中 (約16時間) 硬化させて及び第2のシートを少なくとも30日間大気条件下で硬化させて、準備した。プラークが、4秒のゲル化時間及び7秒の不粘着時間を有すると観察された。

10

【0045】

例3 MPC A-アセトン還元アルキレートを含むポリウレアポリマーの調製

25%のMPC A-アセトン還元アルキレート、5.6%のE100 (Aldermarle社から提供されている)、2%のJEFFAMINE (商標) T-5000、38%のJEFFAMINE (商標) D2000、及び30%のJEFFAMINE (商標) SD-2001 (Jeffamine D2000アルキレート) からなるポリウレアBサイドまたは樹脂成分が調整された。Aサイドまたはイソシアネート成分はRubinate 9480 (Huntzman社) からなる。A及びB成分の両方が、GUSMER (商標) GX-7衝突混合スプレーガンを用いて、約160°Fに加熱されそして約2500 psiの圧力でろうを塗った金属パネル上にスプレーされた。約18インチ×18インチの大きさの2枚のシートを、試験前に第1のシートを70°Cで一晩中 (約16時間) 硬化させて及び第2のシートを少なくとも30日間大気条件下で硬化させて、準備した。プラークが、4秒のゲル化時間及び7秒の不粘着時間を有すると観察された。

20

【0046】

例4 MPC A-アセトン還元アルキレートを含むポリウレアポリマーの調製

27%のMPC A-アセトン還元アルキレート、9%のE300 (Aldermarle社から提供されている)、3%のJEFFAMINE (商標) T-5000、36%のJEFFAMINE (商標) D2000、及び25%のJEFFAMINE (商標) SD-2001 (Jeffamine D2000アルキレート) からなるポリウレアBサイドまたは樹脂成分が調整された。Aサイドまたはイソシアネート成分はRubinate 9480 (Huntzman社) からなる。A及びB成分の両方が、GUSMER (商標) GX-7衝突混合スプレーガンを用いて、約160°Fに加熱されそして約2500 psiの圧力でろうを塗った金属パネル上にスプレーされた。約18インチ×18インチの大きさのシートを、試験前に70°Cで一晩中 (約16時間) 硬化させて準備した。プラークが、18秒のゲル化時間及び29秒の不粘着時間を有すると観察された。得られた試験片の他の測定値は次の通りである：硬さがASTM D-2240を用いて94ショアA；引っ張り強度が1936 psi；伸度 (%) が143；及び100%モジュラスがASTM D-412を用いて1616 psi；ダイC引裂強さがASTM D-624を用いて352 pli；及びスプリット引裂がASTM D-470を用いて44 pli。

30

40

【0047】

例5 MPC A (非アルキル化) 含有ポリウレアポリマーの調製

ポリウレア部分Bアミン樹脂ブレンド成分が、7%のMPC A、5.6%のE100、2%のJeffamine T-5000、38%のJeffamine D2000、及び30%のJeffamine SD-2001 (Jeffamine D2000アルキレート) の混合物からなって調製された。Aサイドまたはイソシアネート成分はR

50

ubinate 9480 (Huntsman 社) からなる。A 及び B 成分の両方が、GUSMER (商標) GX-7 衝突混合スプレーガンを用いて、約 160 ° F に加熱されそして約 2500 psi の圧力でろうを塗った金属パネル上にスプレーされた。約 18 インチ × 18 インチの大きさの 2 枚のシートを、試験前に第 1 のシートを 70 ° C で一晩中 (約 16 時間) 硬化させて及び第 2 のシートを数週間大気条件下で硬化させて、準備した。

【0048】

例 6 MPC A (非アルキル化) 含有ポリウレアポリマーの調製

ポリウレア部分 B アミン樹脂ブレンド成分が、5 % の MPC A、23.9 % の E100、71.1 % の Jeffamine D2000 の混合物からなって調製された。A サイドまたはイソシアネート成分が Polyshield 部分 A (SPI 社から提供されている) からなる。A 及び B 成分の両方が、GUSMER (商標) GX-7 衝突混合スプレーガンを用いて、約 160 ° F に加熱されそして約 2500 psi の圧力でろうを塗った金属パネル上にスプレーされた。約 18 インチ × 18 インチの大きさの 1 枚のシートが調製され、試験前に大気条件で約 1 週間、次いで 70 ° C で 16 時間、硬化された。ブラックが、2 秒のゲル化時間及び 4 秒の不粘着時間を有すると観察された。

【0049】

例 7 アルキル化 MPC A (アセトン還元アルキレート) 含有ポリウレアポリマーの調製

ポリウレア部分 B アミン樹脂ブレンド成分が、15 % の MPC A-アセトン還元アルキレート、19 % の E100、66 % の Jeffamine D2000 の混合物からなって調製された。Polyshield 部分 A (SPI 社) が、A (またはイソシアネート含有) 成分として用いられた。A 及び B 成分の両方が、GUSMER (商標) GX-7 衝突混合スプレーガンを用いて、約 160 ° F に加熱されそして約 2500 psi の圧力でろうを塗った金属パネル上にスプレーされた。約 18 インチ × 18 インチの大きさの 1 枚のシートが調製され、試験前に大気条件で約 1 週間、次いで 70 ° C で 16 時間、硬化された。ブラックが、2 秒のゲル化時間及び 4 秒の不粘着時間を有すると観察された。

【0050】

比較例 A

Lakewood, WA の Specialty Products 社から入手した商業的に入手可能な材料のポリウレアブラック、Polyshield HT (「SPI HT」) を、比較のために例 2 と同様の手法で調製した。

【0051】

比較例 B

Cincinnati, OH の Sherwin-Williams 社の General Polymers division から入手した商業的に入手可能な材料のポリウレアブラック、EnviroLastic AR425 を、比較のために例 2 と同様の手法で調製した。

【0052】

比較例 C

Lakewood, WA の Specialty Products 社から入手した商業的に入手可能な材料のポリウレアブラック、Polyshield SS-100 を、比較のために例 2 と同様の手法で調製した。ゲル化時間は 4 秒であり、そして不粘着時間は 8 秒であった。

【0053】

比較例 D、E、F、及び G

比較例 D、E、F、及び G を、参照文献「Reddinger, Jerry L. ; Hillman, Kenneth M. , 「Tuning the Properties of Polyurea Elastomer Systems using Raw Material Selection and Processing Parameter Modulation」, PU Latin America 20

10

20

30

40

50

01, International Polyurethanes Conference & Exhibition for Latin America, Conference Papers, Sao Paulo, Brazil, Aug. 28-30, 2001 (2001), P32/1-P32/7. CODEN: 69 COBM CAN 137:264227 AN 2002:357450 CAPLUS」にしたがって調製した。

【0054】

比較例D～Gの配合のAサイドは、高含有量の2,4-MDIを有するとして記載される準プレポリマー、例えばRubinate（商標）9480のような15.4%のNCO（%）を有するMDI系であった。例Gは19.6%のNCO（%）を有するMDI準プレポリマーであった。

10

【0055】

比較例の配合のBサイドを第2表に示す。それぞれの場合に、ポリウレアエラストマーが、約1.1～1.15/1の質量比を有する1:1の体積比のAサイド：Bサイドを用いて調製された。

【0056】

【表2】

第2表：比較例D～GのBサイド成分

20

比較例	Jeffamine (商標) D2000	Jeffamine (商標) T5000	Jeffamine (商標) D400	Unilink (商標) 4200	DETD	Iso 指数
D	65.68	5.57			28.76	1.05
E	57.45	10.64		10.64	21.28	1.10
F	33.54	10	20	15	21.5	1.10
G	52.02	5.33		29.85	12.79	1.05

30

【0057】

重合組成物の比較

第5表の化学的膨張データを次の方法で得た。寸法1インチ×3インチの試験片を～1/16インチの厚みのスプレーされたプラークから切断した。個々の試験片の重さを測定して（乾燥）、そして第5表に表示した液に完全に浸漬した。所定の時間の経過後に、試験片を液から取り出し、拭いて乾燥して重さを測定した。浸漬後の質量から出発質量を引いた差を出発質量で割った値を、パーセンテージの質量変化として報告する。

【0058】

3つの商業的スプレーポリウレア配合、Sherwin-Williams社製のEnvirolastic AR425、SPI社製のPolyshield SS-100及びPolyshield HTの両方を、2つの部分配合で製造業者らから入手して、そして製造業者らの推奨にしたがってスプレーした。特に断りがなければ、プラークが試験前に70℃で一晩硬化された。

40

【0059】

第3表～第5表のデータは、MPCAアルキレートが容易に配合されて、配合されたポリウレア系の幅広い選択の特性と同様の物理特性を提供できることを示す。加えて、化学的膨張データは、両方のMPCAアルキレートが、評価した全ての商業的ポリウレア配合よりもジェット燃料に対して良好な化学的膨張耐性を有することを示す。両方のアルキレートがまた商業的配合よりもH₂SO₄に対して非常に良好な耐性を示した。さらなる改良がまた判明し、例えばMPCA-MIBK配合はHClに対して優れた耐性を示し、2つ

50

の商業的配合よりも非常に良好で、第3の配合と同様であった。(同様のHCl耐性を有する)AR425重合配合に対するMPCA-MIBK配合の比較は、MPCA-MIBK配合が、試験をした全ての残留化学物質に対してより良好な耐性を有することを示し、特定の化学的耐性目標に合うように特有の性質を示すが、一方で広いスペクトルの化学的耐性を改良する。非アルキル化MPCAはまた、スプレーポリウレア系に配合されることができると示された。しかしながら、いくつかの実施態様では、より高い反応速度が全てのポリウレア配合に用いることができる非アルキル化MPCAの量を制限し得る。

【0060】

【表3】

10

第3表：本明細書に記載した重合組成物の物理的特性の比較

例	硬化剤の説明	ショアA 硬度	最大 抗張力 (psi)	破断点 伸度 (%)	100% モジュラス	200% モジュラス	300% モジュラス	ダイC 引裂 (lbf/in)	スプリット 引裂
5	非アルキル化 MPCA	93	2315	358	1045	1375	1894	420	91
7	アルキル化 MPCA		2560	182	1597			501	
3	MPCA- アセトン (FC) ¹	93	2433	197	1669	--	--	514	74
3	MPCA- アセトン (大気) ²	94	2393	194	1819	--	--	502	54
2	MPCA- MIBK (FC) ¹	93	2549	260	1610	2051	--	538	78
2	MPCA- MIBK (大気) ²	95	2670	234	1845	2379	--	532	70
6	非アルキル化 MPCA		2426	145	1808			474	
4	MPCA- アセトン アルキレート	94	1936	143	1616			352	44

20

30

(FC)¹：シートが70°Cで一晩中(約16時間)硬化された

(室温)²：シートが、試験前に少なくとも30日間大気条件下で硬化された。

【0061】

40

【表 4】

第 4 表：比較の従来技術組成物の物理的特性比較

比較例	最大 抗張力 (psi)	破断点 伸度 (%)	100% モジュラス	200% モジュラス	300% モジュラス	ダイC 引裂 (lbf/in)	スプリット 引裂	ゲル化 時間	不粘着 時間
D	2488	467	1212	--	1823	505	--	4	7
E	2662	532	1173	--	1753	482	--	5.5	10
F	2772	268	1946	--	--	541	--	3.5	6.5
G	2128	529	1027		1471	456		7	12.5
A	3757	513	1112	1458	1932	565	---		
B	2090	403	1063	1323	1688	421	89		
C	2860	226	1397			467			

【0062】

【表 5】

第 5 表：化学的膨張データ

(24時間、72時間、及び7日間さらした後の質量増加割合を測定)

例	ガス	ジェット燃料	キシレン	メタノール	H ₂ SO ₄	HCL
3	37 (24時間)	4.8 (24時間)	90 (24時間)	80 (24時間)	18 (24時間)	3 (24時間)
	43 (72時間)	9 (72時間)	109 (72時間)	91 (72時間)	35 (72時間)	6 (72時間)
	46 (7日間)	13 (7日間)	118 (7日間)	97 (7日間)	57 (7日間)	16 (7日間)
2	36 (24時間)	5 (24時間)	92 (24時間)	70 (24時間)	20 (24時間)	0.7 (24時間)
	41 (72時間)	10 (72時間)	102 (72時間)	75 (72時間)	41 (72時間)	1.2 (72時間)
	43 (7日間)	14 (7日間)	108 (7日間)	78 (7日間)	68 (7日間)	2.6 (7日間)
6	21 (24時間)	2.8 (24時間)	60 (24時間)	47 (24時間)	19.5 (24時間)	9.5 (24時間)
	27 (72時間)	5.3 (72時間)	49 (72時間)	39 (72時間)	40 (72時間)	22 (72時間)
	22 (7日間)	8.8 (7日間)	43 (7日間)	25 (7日間)	64 (7日間)	31 (7日間)
7	20.5 (24時間)	3.4 (24時間)	57 (24時間)	41 (24時間)	18.4 (24時間)	9.1 (24時間)
	27 (72時間)	6.3 (72時間)	44 (72時間)	32 (72時間)	37 (72時間)	21 (72時間)
	20 (7日間)	9.4 (7日間)	38 (7日間)	22 (7日間)	56 (7日間)	29 (7日間)
比較例 B	59 (24時間)	12 (24時間)	135 (24時間)	90 (24時間)	28 (24時間)	1.4 (24時間)
	67 (72時間)	19 (72時間)	146 (72時間)	94 (72時間)	54 (72時間)	1.7 (72時間)
	71 (7日間)	22 (7日間)	152 (7日間)	95 (7日間)	84 (7日間)	2.3 (7日間)
比較例 A	41 (24時間)	13 (24時間)	88 (24時間)	70 (24時間)	49 (24時間)	6 (24時間)
	44 (72時間)	17 (72時間)	95 (72時間)	71 (72時間)	92 (72時間)	10 (72時間)
	45 (7日間)	19 (7日間)	99 (7日間)	71 (7日間)	98 (7日間)	16 (7日間)
比較例 C	21.3 (24時間)	4.7 (24時間)	56 (24時間)	42 (24時間)	26 (24時間)	14 (24時間)
	28 (72時間)	8.5 (72時間)	41 (72時間)	34 (72時間)	54 (72時間)	28 (72時間)
	21 (7日間)	11 (7日間)	34 (7日間)	23 (7日間)	82 (7日間)	34 (7日間)

【手続補正書】

【提出日】平成21年9月30日(2009.9.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソシアネート成分、及び

該イソシアネート成分の少なくとも一部と反応して重合組成物を提供する樹脂成分、を含む重合組成物であって、

該樹脂成分が 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキサノール、2, 4-ビス[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキシルアミン、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-N-[4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]シクロヘキシル]-シクロヘキシルアミン、4-(p-アミノベンジル)シクロヘキシルアミン、2, 4-ビス(4'-アミノシクロヘキシル)アニリン、及び 2, 4'-ビス(4''-アミノシクロヘキシル)-2', 4-メチレンジアニリンからなる群から選択される少なくとも 1 種の多脂環式アミン、該少なくとも 1 種の多脂環式アミンのアルキレート、並びにそれらの混合物を含む、重合組成物。

【請求項 2】

該樹脂成分に対する該イソシアネート成分の体積比が、該イソシアネート成分：該樹脂成分 = $\underline{10.00} : 1.00 \sim \underline{1.00} : 10.00$ の範囲内の任意の比である、請求項 1 に記載の重合組成物。

【請求項 3】

該イソシアネート成分がモノマー、準プレポリマー、完全プレポリマー、いくつかのポリイソシアネートのブレンド、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 または 2 に記載の重合組成物。

【請求項 4】

該準プレポリマーが脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート、及び活性水素含有材料からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 3 に記載の重合組成物。

【請求項 5】

該活性水素含有材料がポリオール、高分子量アミン末端ポリオキシアルキレンポリオール、及びそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 4 に記載の重合組成物。

【請求項 6】

イソシアネート成分を提供すること；

4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキサノール、2, 4-ビス[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-シクロヘキシルアミン、4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]-N-[4-[(4-アミノシクロヘキシル)メチル]シクロヘキシル]-シクロヘキシルアミン、4-(p-アミノベンジル)シクロヘキシルアミン、2, 4-ビス(4'-アミノシクロヘキシル)アニリン、及び 2, 4'-ビス(4''-アミノシクロヘキシル)-2', 4-メチレンジアニリンからなる群から選択される少なくとも 1 種の多脂環式アミン、該少なくとも 1 種の多脂環式アミンのアルキレート、並びにそれらの混合物を含む硬化剤を含む樹脂成分を提供すること；並びに

該イソシアネート成分の少なくとも一部を該樹脂成分の少なくとも一部と混合すること、

を含む重合組成物を調製する方法であって、

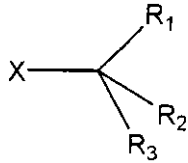
該樹脂成分の該少なくとも一部が該イソシアネート成分の該少なくとも一部と反応して該重合組成物を提供し、その際、該重合組成物中の該樹脂成分に対する該イソシアネート成分の体積比が、該イソシアネート成分：該樹脂成分 = $\underline{1.00} : 1.00 \sim \underline{1.20} : 1.00$ の範囲内の任意の比である、

調製方法。

【請求項 7】

イソシアネート成分、及び
次の構造式 I :

【化 1】



構造式 I

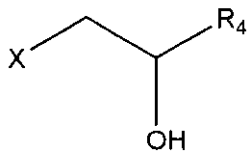
(式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 がそれぞれ独立して水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに構造式 I 内に少なくとも1種のアルキル基があり及び X がメチレン架橋多脂環式アミンである)

を有する有機化合物を含む樹脂成分、
を含む重合組成物。

【請求項 8】

イソシアネート成分、及び
次の構造式 II :

【化 2】



構造式 II

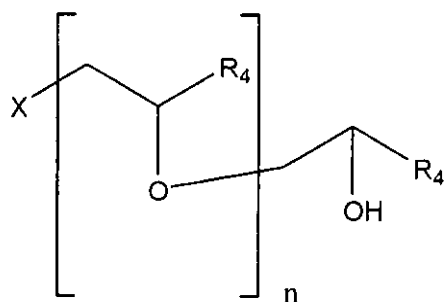
(式中、置換基 R_4 が水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに X がメチレン架橋多脂環式アミンである)

を有する有機化合物を含む樹脂成分、
を含む重合組成物。

【請求項 9】

イソシアネート成分、及び
次の構造式 III :

【化 3】



構造式III

(式中、置換基 R_4 が水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びにXがメチレン架橋多脂環式アミンである)

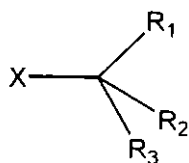
を有する有機化合物を含む樹脂成分、
を含む重合組成物。

【請求項10】

イソシアネート成分を提供すること；

次の構造式I：

【化 4】



構造式I

(式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 がそれぞれ独立して水素原子、1～20の炭素原子を含むアルキル基、3～12の炭素原子を含むアリール基、3～12の炭素原子を含むアラルキル基、及びそれらの組み合わせから選択され、並びに構造式I内に少なくとも1種のアルキル基があり及びXがメチレン架橋多脂環式アミンである)

を有する有機化合物を含む樹脂成分を提供すること；並びに

該イソシアネート成分の少なくとも一部を該樹脂成分の少なくとも一部と混合すること

を含む重合組成物を調製する方法であって、

その際、該樹脂成分の該少なくとも一部が該イソシアネート成分の該少なくとも一部と反応して該重合組成物を提供し、その際、該重合組成物中の該樹脂成分に対する該イソシアネート成分の体積比が1.00：1.00～1.20：1.00の範囲内の任意の比である、

調製方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 マーク デイビッド コナー

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18066, ニュー トリポリ, ジースロフ ロード 7680

(72)発明者 ガミニ アナンダ ベデイジ

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18017, ベスレヘム, アシュレー レーン 4608

(72)発明者 ピーター アンドルー ルーカス

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, カメオ ドライブ 6135

(72)発明者 コートニー トンプソン スロー

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 19438, ハーレーズビル, パーク アベニュー 356

(72)発明者 リチャード ブイ. シー. カー

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, サウス トゥウェンティシックス ス ストリート 416

Fターム(参考) 4J034 BA02 CA01 CA02 CA13 CA15 CB03 CC22 CC45 HA01 HA07

HC03 HC12 HC13 HC46 JA41 KC36 RA07

【外国語明細書】
2010047757000001.pdf