

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-505140  
(P2004-505140A)

(43) 公表日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 18/65</b>	CO8G 18/65	4 J O 3 4
//(CO8G 18/65	CO8G 18/65	
<b>CO8G 101:00 )</b>	CO8G 101:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 61 頁)

(21) 出願番号	特願2002-515974 (P2002-515974)	(71) 出願人	500254701 ウッドブリッジ・フォーム・コーポレーション
(86) (22) 出願日	平成13年7月30日 (2001.7.30)		カナダ国、エル4ゼット・2ジー6、オンタリオ、ミッシソーガ、スウィート 300、シェアウッドタウン・ブルバード 4240
(85) 翻訳文提出日	平成14年6月18日 (2002.6.18)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
(86) 国際出願番号	PCT/CA2001/001086	(74) 代理人	100084618 弁理士 村松 貞男
(87) 国際公開番号	W02002/010247	(74) 代理人	100092196 弁理士 橋本 良郎
(87) 国際公開日	平成14年2月7日 (2002.2.7)	(74) 代理人	100095441 弁理士 白根 俊郎
(31) 優先権主張番号	60/221, 511		
(32) 優先日	平成12年7月28日 (2000.7.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された硬度特性を有する発泡イソシアネート系ポリマーおよびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、その側面の1つにおいて、イソシアネート、活性水素含有化合物、樹枝状高分子、および発泡剤を含む反応混合物から誘導された発泡イソシアネート系ポリマーであって、少なくとも15重量%の樹枝状高分子が23で安定な液体を形成するように約40 mg KOH / g 未満のOH価を有するポリエーテルポリオールと混合し得る発泡イソシアネート系ポリマーに関する。樹枝状高分子は、発泡イソシアネート系ポリマーに有益な対負荷抵抗特性を付与し、従来用いられたコポリマーポリオールの使用を部分的にまたは完全に置換するために用いられ得る。発泡イソシアネート系ポリマーの製造のための方法および発泡イソシアネート系ポリマーに対負荷抵抗特性を与えるための方法もまた記載されている。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

イソシアネート、活性水素含有化合物、樹枝状高分子および発泡剤を含む反応混合物から誘導された発泡イソシアネート系ポリマーであって、樹枝状高分子の少なくとも 15 重量 % が 23 で安定な液体を形成するように約 40 mg KOH / g 未満の OH 価を有するポリエーテルポリオールと混合され得る、発泡イソシアネート系ポリマー。

## 【請求項 2】

イソシアネートおよび活性水素含有化合物から誘導された発泡イソシアネート系ポリマーであって、ポリマーが複数の相互接続するストラットを含む気泡マトリックスを有し、活性水素含有化合物が気泡マトリックスに少なくとも約 15 ニュートン / 重量 % 活性水素含有化合物の負荷効率を与える、発泡イソシアネート系ポリマー。

10

## 【請求項 3】

活性水素含有化合物が気泡マトリックスに少なくとも約 15 から約 50 ニュートン / 重量 % 活性水素含有化合物の範囲の負荷効率を与える、請求項 2 記載の発泡イソシアネート系ポリマー。

## 【請求項 4】

活性水素含有化合物が気泡マトリックスに少なくとも約 20 から約 45 ニュートン / 重量 % 活性水素含有化合物の範囲の負荷効率を与える請求項 2 記載の発泡イソシアネート系ポリマー。

## 【請求項 5】

活性水素含有化合物が気泡マトリックスに少なくとも約 25 から約 35 ニュートン / 重量 % 活性水素含有化合物の範囲の負荷効率を与える請求項 2 記載の発泡イソシアネート系ポリマー。

20

## 【請求項 6】

活性水素含有化合物から誘導された気泡マトリックスを有し、複数の相互接続するストラットを含み、気泡マトリックスは、( i ) 少なくとも約 15 ニュートン / 重量 % 活性水素含有化合物の負荷効率を有し、( i i ) 実質的に粒子材料が存在しない、発泡イソシアネート系ポリマー。

## 【請求項 7】

活性水素含有化合物が気泡マトリックスに少なくとも約 15 から約 50 ニュートン / 重量 % 活性水素含有化合物の範囲の負荷効率を与える請求項 6 記載の発泡イソシアネート系ポリマー。

30

## 【請求項 8】

活性水素含有化合物が気泡マトリックスに少なくとも約 20 から約 45 ニュートン / 重量 % 活性水素含有化合物の範囲の負荷効率を与える請求項 6 記載の発泡イソシアネート系ポリマー。

## 【請求項 9】

活性水素含有化合物が気泡マトリックスに少なくとも約 25 から約 35 ニュートン / 重量 % 活性水素含有化合物の範囲の負荷効率を与える請求項 6 記載の発泡イソシアネート系ポリマー。

40

## 【請求項 10】

イソシアネート、活性水素含有化合物、樹枝状高分子、および発泡剤を含む反応混合物から誘導された発泡イソシアネート系ポリマーであって、発泡イソシアネート系ポリマーは、ASTM D 3574 にしたがって測定したとき、反応混合物中の樹枝状高分子をコポリマーポリオールに置換することにより作り出される基準発泡体の押し込み力撓み損失未満である押し込み力撓み損失を有し、発泡イソシアネート系ポリマーおよび基準発泡体は、実質的に同じ密度および ASTM D 3574 に従って測定したとき実質的に同じ押し込み力撓みを有する、発泡イソシアネート系ポリマー。

## 【請求項 11】

イソシアネート、活性水素含有化合物、樹枝状高分子、および発泡剤を含む反応混合物か

50

ら誘導された発泡イソシアネート系ポリマーであって、発泡イソシアネート系ポリマーは、ASTM D 3574にしたがって測定したとき、反応混合物中の樹枝状高分子をコポリマーポリオールに置換することにより作り出される基準発泡体の厚さ損失未満である厚さ損失を有し、発泡イソシアネート系ポリマーおよび基準発泡体は、実質的に同じ密度およびASTM D 3574に従って測定したとき実質的に同じ押し込み力撓みを有する、発泡イソシアネート系ポリマー。

【請求項 1 2】

反応混合物を生成させるためにイソシアネート、活性水素含有化合物、樹枝状高分子および発泡剤を接触させる工程、

発泡イソシアネート系ポリマーを製造するために反応混合物を膨張させる工程を備える発泡イソシアネート系ポリマーを製造するための方法であって、

樹枝状高分子の少なくとも15重量%が23 で安定な液体を形成するように約40 mg KOH / g 未満のOH価を有するポリエーテルポリオールと混合し得る

方法。

【請求項 1 3】

活性水素含有化合物が、ポリオール、ポリアミン、ポリアミド、ポリイミンおよびポリオールポリアミンを含む群より選択される請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】

活性水素含有化合物がポリオールを含む請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 5】

ポリオールが、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリジエンおよびポリカプロラク톤を含む群より選択される成員のヒドロキシル末端主鎖を含む請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 6】

ポリオールが、ヒドロキシル末端ポリ炭化水素、ヒドロキシル末端ポリホルマール、脂肪酸トリグリセリド、ヒドロキシル末端ポリエステル、ヒドロキシメチル末端ポリエステル、ヒドロキシメチル末端ペルフルオロメチレン、ポリアルキレンエーテルグリコール、ポリアルキレンアリーレンエーテルグリコール、ポリアルキレンエーテルトリオールおよびそれらの混合物を含む群より選択される請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 7】

ポリオールが、アジピン酸 - エチレングリコールポリエステル、ポリ(ブチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)およびヒドロキシル末端ポリブタジエンを含む群より選択される請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 8】

ポリオールがポリエーテルポリオールである請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 9】

ポリエーテルポリオールが約200から約10,000の範囲の分子量を有する請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 0】

ポリエーテルポリオールが約2000から約7,000の範囲の分子量を有する請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 1】

ポリエーテルポリオールが約2,000から約6,000の範囲の分子量を有する請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 2】

活性水素含有化合物がポリアミンおよびポリアルカノールアミンを含む群より選択される請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 2 3】

ポリアミンが、1級および2級アミン末端ポリエーテルを含む群より選択される請求項 2 2 記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 24】

ポリエーテルが約 230 を超える分子量を有する請求項 12 記載の方法。

## 【請求項 25】

ポリエーテルが約 2 から約 6 の官能基を有する請求項 12 記載の方法。

## 【請求項 26】

ポリエーテルが約 230 を超える分子量を有し、約 1 から約 3 の官能基を有する請求項 12 記載の方法。

## 【請求項 27】

イソシアネートが一般式



(式中、 $i$  は 2 以上の整数であり、 $Q$  は  $i$  の原子価を有する有機ラジカルである) により表される請求項 12 記載の方法。

10

## 【請求項 28】

イソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-ジイソシアナト-p-メタン、キシリレンジイソシアネート、(OCNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、1-メチル-2,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、クロロフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、イソプロピルベンゼン-アルファ-4-ジイソシアネートおよびそれらの混合物を含む群より選択される請求項 12 記載の方法。

20

## 【請求項 29】

イソシアネートがプレポリマーを含む請求項 12 記載の方法。

## 【請求項 30】

イソシアネートが、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ブチレンジイソシアネート、フルフリリレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4,4'-ジフェニル-3,3'-ジメチルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1-メチル-2,4-ジイソシアナト-5-クロロベンゼン、2,4-ジイソシアナト-s-トリアジン、1-メチル-2,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、ジアジジレンジイソシアネート、ピトリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、ビス-(4-イソシアナトフェニル)メタン、ビス-(3-メチル-4-イソシアナトフェニル)メタン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートおよびそれらの混合物を含む群より選択される請求項 12 記載の方法。

30

## 【請求項 31】

イソシアネートが 2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネートおよびそれらの混合物を含む群より選択される請求項 12 記載の方法。

## 【請求項 32】

イソシアネートが、本質的に、(i) 2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびそれらの混合物、および(ii) (i) と 2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネートおよびそれらの混合物を含む群より選択されるイソシアネートとの混合物からなる群より選択される請求項 12 記載の方法。

40

## 【請求項 33】

発泡剤が水を含む請求項 12 記載の方法。

## 【請求項 34】

水が、反応混合物において用いられる活性水素含有化合物の 100 重量部あたり約 0.5 から約 40 重量部の範囲の量で用いられる請求項 33 記載の方法。

50

## 【請求項 35】

水が、反応混合物において用いられる活性水素含有化合物の100重量部あたり約1.0から約10重量部の範囲の量で用いられる請求項33記載の方法。

## 【請求項 36】

樹枝状高分子が、以下の特性、

(i) 約3.8 mmol/gより大きい活性水素含有量、

(ii) 少なくとも約8の活性水素官能基、および

(iii) 樹枝状高分子の少なくとも15重量%が23で安定な液体を形成するように約40 mg KOH/g未満のOH価を有するポリエーテルポリオールと混合し得ることを有する請求項12記載の方法。

10

## 【請求項 37】

約15重量%から約30重量%の樹枝状高分子が、23で安定な液体を形成する約40 mg KOH/g未満のOH価を有するポリエーテルポリオールと混合され得る請求項36記載の方法。

## 【請求項 38】

少なくとも15重量%の樹枝状高分子が、23で安定な液体を形成するように約25から35 mg KOH/gの範囲のOH価を有するポリエーテルポリオールと混合し得る請求項36記載の方法。

## 【請求項 39】

少なくとも15重量%の樹枝状高分子が、23で安定な液体を形成するように約28から32 mg KOH/gの範囲のOH価を有するポリエーテルポリオールと混合し得る請求項36記載の方法。

20

## 【請求項 40】

活性水素が1以上のメルカプト基の形態で高分子中に存在する請求項36記載の方法。

## 【請求項 41】

活性水素が1以上の1級アミノ基の形態で高分子中に存在する請求項36記載の方法。

## 【請求項 42】

活性水素が1以上の2級アミノ基の形態で高分子中に存在する請求項36記載の方法。

## 【請求項 43】

活性水素が1以上のヒドロキシル基の形態で高分子中に存在する請求項36記載の方法。

30

## 【請求項 44】

活性水素が2以上のメルカプト基、1級アミノ基、2級アミノ基およびヒドロキシル基の形態で高分子中に存在する請求項36記載の方法。

## 【請求項 45】

高分子の活性水素含有量が約3.8から約10 mmol/gの範囲で存在する請求項36記載の方法。

## 【請求項 46】

高分子の活性水素含有量が約3.8から約7.0 mmol/gの範囲で存在する請求項36記載の方法。

## 【請求項 47】

高分子の活性水素含有量が約4.4から約5.7 mmol/gの範囲で存在する請求項36記載の方法。

40

## 【請求項 48】

高分子中の活性水素官能基が約8から約70の範囲にある請求項36記載の方法。

## 【請求項 49】

高分子中の活性水素官能基が約10から約60の範囲にある請求項36記載の方法。

## 【請求項 50】

高分子中の活性水素官能基が約15から約35の範囲にある請求項36記載の方法。

## 【請求項 51】

高分子中の活性水素官能基が約20から約30の範囲にある請求項36記載の方法。

50

## 【請求項 5 2】

約 1 5 重量 % から約 5 0 重量 % の樹枝状高分子が、2 3 で安定な液体を形成するように約 4 0 m g K O H / g 未満の O H 価を有するポリエーテルポリオールと混合し得る請求項 3 6 記載の方法。

## 【請求項 5 3】

約 1 5 重量 % から約 4 0 重量 % の樹枝状高分子が、2 3 で安定な液体を形成するように約 4 0 m g K O H / g 未満の O H 価を有するポリエーテルポリオールと混合し得る請求項 3 6 記載の方法。

## 【請求項 5 4】

高分子が、少なくとも 1 つのエステル部分、エーテル部分、アミン部分、アミド部分およびそれらの混合物を含む本質的に分岐した構造を有する請求項 3 6 記載の方法。 10

## 【請求項 5 5】

高分子が、任意にエーテル部分と組み合わせられたエステル部分を本質的に含む本質的に分岐した構造を有する請求項 3 6 記載の方法。

## 【請求項 5 6】

高分子が、任意にエステル部分と組み合わせられたエーテル部分を本質的に含む本質的に分岐した構造を有する請求項 3 6 記載の方法。

## 【請求項 5 7】

高分子が、任意にエーテル部分と組み合わせられたエステル部分を本質的に含む本質的に分岐した構造を有する請求項 3 6 記載の方法。 20

## 【請求項 5 8】

高分子がさらに、該本質的に分岐した構造が化学的に結合している核を含む請求項 5 4 記載の方法。

## 【請求項 5 9】

複数の本質的に分岐した構造が互いに化学的に結合している請求項 5 4 記載の方法。

## 【請求項 6 0】

本質的に分岐した構造がさらに、該分岐した構造に化学的に結合した少なくとも 1 つの連鎖停止剤部分を含む請求項 5 4 記載の方法。

## 【請求項 6 1】

本質的に分岐した構造がさらに、該分岐した構造に化学的に結合した少なくとも 2 つの異なる連鎖停止剤部分を含む請求項 5 4 記載の方法。 30

## 【請求項 6 2】

本質的に分岐した構造がさらに、該分岐した構造に化学的に結合した少なくとも 1 つのスペーサ連鎖延長剤部分を含む請求項 5 4 記載の方法。

## 【請求項 6 3】

スペーサ連鎖延長剤部分がモノマー性である請求項 6 2 記載の方法。

## 【請求項 6 4】

スペーサ連鎖延長剤部分がポリマー性である請求項 6 2 記載の方法。

## 【請求項 6 5】

イソシアネート、活性水素含有化合物および発泡剤を含み、反応混合物に樹枝状高分子を含ませる工程を含む混合物から誘導された発泡イソシアネート系ポリマーに対負荷抵抗特性を与えるための方法であって、 40

少なくとも 1 5 重量 % の樹枝状高分子が 2 3 で安定な液体を形成するために約 4 0 m g K O H / g 未満の O H 価を有するポリエーテルポリオールと混合し得る方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

技術分野

本発明は、その側面の 1 つにおいて、改善された硬度特性を有する発泡イソシアネート系ポリマーに関する。本発明は、その側面のもう 1 つにおいて、そのような発泡イソシアネ 50

ート系ポリマーの製造のための方法に関する。本発明は、その側面のさらにもう1つにおいて、イソシアネート系発泡体の硬度特性を改善するための方法に関する。本発明は、その側面のさらにもう1つにおいて、発泡イソシアネート系ポリマーの製造に有用な樹枝状高分子と活性水素含有化合物の分散液に関する。

【0002】

背景技術

イソシアネート系ポリマーは、当該技術において公知である。一般的に、当業者は、イソシアネート系ポリマーは、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリイソシアヌレートおよびそれらの混合物であると理解する。

【0003】

発泡イソシアネート系ポリマーを製造することもまた当該技術において公知である。実際、他のポリマー系に比較してイソシアネート系ポリマーの利点の1つは、重合および発泡が現場でできることである。このことは、ポリマーが生成し、膨張するあいだにポリマーを成型する能力をもたらす。

【0004】

ポリウレタン発泡体を製造するための従来の方法の1つは、「ワンショット」技術として公知である。この技術において、イソシアネート、適切なポリオール、触媒、水（これは、反応性「発泡」剤として機能し、任意に、1以上の物理的発泡剤で補足され得る）および他の添加剤が、例えば、衝突混合（例えば、高圧）を用いて一度に互いに混合される。一般的に、もし製造者がポリ尿素を製造しようとするならば、ポリオールは、適切なポリアミンと置換されるであろう。ポリシアヌレートは、イソシアネート成分の環状3量体化に由来し得る。ウレタン修飾ポリ尿素またはポリイソシアヌレートは当該技術において公知である。いずれの手法でも、反応物は、適切な混合技術を用いてきわめて急速に、緊密に混合されるであろう。

【0005】

発泡イソシアネート系ポリマーを製造するためのもう1つの技術は、「プレポリマー」技術として公知である。この技術において、プレポリマーは、（例えばイソシアネート部分と活性水素部分のような）反応性基で終止する液体ポリマーを生成させるために不活性雰囲気中で（ポリウレタンの場合には、）ポリオールとイソシアネートとを反応させることにより作り出される。発泡ポリマーを製造するために、プレポリマーは、硬化剤と必要な他の添加剤の存在下で（ポリウレタンを製造する場合には）低分子量ポリオールまたは（修飾されたポリ尿素を製造する場合には）低分子量ポリアミンと徹底的に混合される。

【0006】

用いられる技術に関わらず、反応混合物はフィラー材料を含むことは当該技術において公知である。これまで、フィラー材料は、液体イソシアネートおよび液体活性水素含有化合物（すなわち、ポリウレタンの場合のポリオール、ポリ尿素の場合のポリアミンなど）の一方または両方にフィラー材料を添加することにより発泡ポリマーに導入されてきた。一般的に、フィラー材料の含有は、得られる発泡体製品にいわゆる対負荷抵抗特性（loaded building properties）を与える目的を達成する。

【0007】

反応混合物において用いられるフィラー材料の性質および相対量は、ある程度まで、発泡ポリマー製品の所望される物理特性、混合技術により強いられる限界、系の安定性と（たとえば、フィラー材料の粒子サイズが装置の狭い通路、オリフィスなどと合致しないことによる）装置に強いられる限界に依存して変化し得る。

【0008】

硬度特性を改善する目的のために発泡体製品に固体材料を含ませる1つの公知技術には、ポリオール固体分散物、特にグラフトコポリマーポリオールの形態のものの使用が含まれる。当該技術において公知であるが、グラフトコポリマーポリオールは、他の有機ポリマーを含むポリオール、好ましくはポリエーテルポリオールである。そのようなグラフトコポリマーポリオールは、有機ポリマーを含ませることにより修飾されていないポリオール

10

20

30

40

50

の使用と比較して、得られるポリウレタン発泡体に、硬度（すなわち、対負荷抵抗（load building））を与えるために有用であることが公知である。グラフトコポリマーポリオールの中には、検討され得る2つの主たるカテゴリー、（i）鎖成長（chain-growth）コポリマーポリオール、および（ii）段階的成長（step-growth）コポリマーポリオールが存在する。

【0009】

一般的に、鎖成長コポリマーポリオールは、ポリオールキャリアの中に分散されたフリーラジカルポリマーを製造するために、ポリオールキャリアの中でのモノマーのフリーラジカル重合により調製される。これまでのところ、フリーラジカルポリマーは、アクリロニトリルまたはスチレン-アクリロニトリル（SAN）に基づき得る。ポリオールの固体含有量は、典型的には、組成（すなわち、フリーラジカルポリマーとポリオールキャリア）の全重量の約60重量%まで、通常は、約15重量%から約40重量%の範囲にある。一般的に、それらの鎖成長コポリマーポリオールは、約2,000から約8,000センチポイズの範囲の粘度を有する。そのような鎖成長コポリマーポリオールを製造するとき、フリーラジカルポリマーへのポリオール鎖のグラフト化を誘導することは公知である。

10

【0010】

段階的成長コポリマーポリオールは、一般的に、（i）PHD（ポリハルンストップ（polyharnstoff）分散物）ポリオール、（ii）PIPA（ポリイソシアネートポリ付加）ポリオール、および（iii）エポキシ分散ポリオールとして特徴付けられる。PHDポリオールは、通常のポリオールのポリ尿素粒子の分散物であり、一般的に、ポリエーテルポリオールの存在下でジアミン（例えばヒドラジン）とジイソシアネート（例えば、トルエンジイソシアネート）の反応により生成する。PHDポリオールの固体含有量は、組成（ポリ尿素粒子とポリオールキャリア）の全重量の、典型的には約50重量%まで、通常約15重量%から約40重量%の範囲にある。一般的に、PHDポリオールは、約2,000から約6,000センチポイズの範囲の粘度を有する。PIPAポリオールは、PHDポリオールと同様であるが、しかし、ポリ尿素粒子の代わりにポリウレタン粒子を含む。PIPAポリオールの中のポリウレタン粒子は、イソシアネートとアルカノールアミン（例えば、トリエタノールアミン）の反応により現場で（in situ）生成する。PIPAポリオールの固体含有量は、組成（すなわち、ポリウレタン粒子とポリオールキャリア）の全重量の典型的には約80重量%まで、通常約15重量%から70重量%の範囲にある。一般的に、PIPAポリオールは、約4,000から約50,000センチポイズの範囲の粘度を有する。例えば、米国特許第4,374,209号および第5,292,778号を参照されたい。エポキシ分散ポリオールは、通常の基剤のポリオール中に硬化されたエポキシ樹脂を分散させたものに基づく。エポキシ粒子は、優れた水素結合特性を有する高弾性率固体であるといわれている。

20

30

【0011】

有用なグラフトコポリマーポリオールに関する更なる情報は、例えば、ヘリントンおよびホックによる「可撓性ポリウレタン発泡体」（1997）の第2章およびそこに引用される参考文献において見出され得る。

【0012】

当該技術においてなされた進歩にもかかわらず、新規の対負荷抵抗技術の開発の必要が継続して存在する。特に、本明細書で上記された先行技術のアプローチの多くは、商業規模の設備で利用するには複雑であり得る比較的高価な材料（例えば、上記グラフトコポリマーポリオール）の使用に関わる。したがって、通常の対負荷抵抗技術に対する代替としてポリウレタン発泡体に簡便に適用されるであろう対負荷抵抗技術を有することは望ましいであろう。もし対負荷抵抗技術が相対的に廉価であるか、および/またはポリウレタン発泡体の他の特性を改善するか、および/または大きな困難なく現存する製造方式に組み込まれ得るならば、さらに望ましいであろう。

40

【0013】

発明の開示

50



本発明の目的は、先行技術の上記不利益の少なくとも1つを回避し、または軽減する新規なイソシアネート系ポリマー発泡体を提供することである。

【0014】

本発明のもう1つの目的は、イソシアネート系ポリマー発泡体に対負荷抵抗特性を与える新規なアプローチを提供することである。

【0015】

本発明のさらにもう1つの目的は、イソシアネート系ポリマー発泡体の製造のための新規な方法を提供することである。

【0016】

したがって、本発明は、その目的の1つにおいて、イソシアネート、活性水素含有化合物、樹枝状高分子および発泡剤を含む反応混合物であって、少なくとも15重量%の樹枝状高分子が、23で安定な液体を形成するように約40mg KOH/g未満のOH価を有するポリエーテルポリオールと混合され得る反応混合物から誘導される発泡イソシアネート系ポリマーを提供する。

10

【0017】

本発明は、その側面のもう1つにおいて、イソシアネートおよび活性水素含有化合物から誘導される発泡イソシアネート系ポリマーを提供し、ポリマーは複数の相互接続するストラットを含む気泡マトリックスを有し、活性水素含有化合物は、少なくとも約15ニュートン（好ましくは約15から約50ニュートン、より好ましくは約20から約45ニュートン、最も好ましくは約25から約35ニュートン）の負荷効率を気泡マトリックスに与える。

20

【0018】

本発明は、その側面のさらにもう1つにおいて、複数の相互接続するストラットを含む気泡マトリックスを有する発泡イソシアネート系ポリマーを提供し、気泡マトリックスは、(i)少なくとも約15ニュートンの負荷効率を有し、そして(ii)粒子物質が実質的に存在しない。

【0019】

その側面のさらにもう1つにおいて、本発明は、反応混合物を生成させるために、イソシアネート、活性水素含有化合物、樹枝状高分子および発泡剤を接触させる工程、および、発泡イソシアネート系ポリマーを製造するために反応混合物を膨張させる工程を含む発泡イソシアネート系ポリマーを製造するための方法であって、樹枝状高分子の少なくとも15重量%が23で安定な液体を形成するように約40mg KOH/g未満のOH価を有するポリエーテルポリオールと混合し得るものである方法を提供する。

30

【0020】

本発明は、その側面のさらにもう1つにおいて、イソシアネート、活性水素含有化合物、樹枝状高分子および発泡剤を含む反応混合物から誘導される発泡イソシアネート系ポリマーを提供し、発泡イソシアネート系ポリマーは、ASTM D3574にしたがって測定したとき反応混合物の中の樹枝状高分子についてコポリマーポリオールと置換することにより製造される基準発泡体の押し込み力撓み(Indentation Force Deflection)損失未満である押し込み力撓み損失を有し、発泡イソシアネート系ポリマーと基準発泡体は、実質的に同じ密度を有し、ASTM D3574にしたがって測定したとき実質的に同じ押し込み力撓みを有する(50in<sup>2</sup>押し込み器、15×15×4試料サイズ、25、50%相対湿度)。

40

【0021】

本発明は、その側面のさらにもう1つにおいて、イソシアネート、活性水素含有化合物、樹枝状高分子および発泡剤を含む反応混合物から誘導された発泡イソシアネート系ポリマーを提供し、発泡イソシアネート系ポリマーは、ASTM D3574に従って測定したとき、反応混合物中の樹枝状高分子についてコポリマーポリオールを置換することにより

50

製造される基準発泡体の厚さ損失未満である厚さ損失を有し、発泡イソシアネート系ポリマーと基準発泡体は、実質的に同じ密度およびASTM D3574にしたがって測定されたとき実質的に同じ押し込み力撓みを有する。

【0022】

この明細書全体で用いられる、「イソシアネート系ポリマー」という用語は、なかんづく、ポリウレタン、ポリ尿素およびポリイソシアヌレートの意味することが意図される。さらに、「樹枝状ポリマー」および「樹枝状高分子」という用語は、本明細書全体に互換的に用いられる。それらの材料は、一般的に、当該技術において公知である。例えば、Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29、トマリアら、138~175ページ(1990)；

10

米国特許第5,418,301号(ハルトら)、および

米国特許第5,663,247号(ゼーレンセンら)

のいずれか1つを参照されたい。

【0023】

本発明者は、驚くべきことに、そして予想外に、樹枝状高分子のサブグループ(sub-group)がイソシアネート系発泡体に対負荷抵抗特性を与えるのに特に有用であることを発見した。実際、本明細書の以下の例において展開されるが、イソシアネート系ポリマー発泡体に対負荷抵抗特性を与えるためにこれまで用いられたコポリマーポリオールを部分的にまたは完全に置換して樹枝状高分子のサブグループを利用することが可能である。樹枝状高分子のサブグループは、ペターソンらの名義で2000年7月28日に出願されたとともに係属する米国特許出願シリアル番号第60/221,512号において詳細に記載されており、その内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0024】

本発明の好ましい側面は、23で安定な液体を形成するように、少なくとも約15重量%の樹枝状高分子と約40mg KOH/g未満のOH価を有するポリエーテルポリオールとを混合する能力に関する。本明細書全体に用いられる、樹枝状高分子の溶解性パラメータと関連して用いられるとき、「安定な液体」という用語は、樹枝状高分子とポリオールを混合して生成する液体が、混合物の製造の後、少なくとも2時間、好ましくは少なくとも30日、より好ましくは何ヶ月も実質的に一定の光透過(一方の極端では透明で、他方の極端では乳白色である)を有することを意味することが意図される。実際には、1つの状態において、安定な液体は、長い間そのままの状態を維持する清澄で均質な液体(例えば溶液)の形態で存在し得る。もう1つの状態において、安定な液体は、長い間そのままの状態を維持するポリオール中の樹枝状高分子(の少なくとも一部)のエマルジョンの形態で存在し得る、すなわち、樹枝状高分子は長い間沈殿しない。

30

【0025】

発明を実施するための最善の形態

本発明は、発泡イソシアネート系ポリマーおよびその製造のための方法に関する。好ましくは、イソシアネート系ポリマーは、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリイソシアヌレート、尿素修飾ポリウレタン、ウレタン修飾ポリ尿素、ウレタン修飾ポリイソシアヌレートおよび尿素修飾ポリイソシアヌレートを含む群より選択される。当該技術において公知であるが、ポリウレタン、ポリ尿素またはポリイソシアヌレートと組み合わせて用いられるとき、「修飾」という用語は、ポリマー主鎖形成結合の50%までが置換されたことを意味する。

40

【0026】

本発明の発泡イソシアネート系ポリマーは、イソシアネートと活性水素含有化合物を含む反応混合物から製造される。

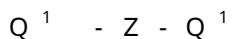
【0027】

反応混合物における使用にとって適切なイソシアネートは特に限定されないし、その選択は、当業者の裁量範囲の中にある。一般的に、使用にとって適切なイソシアネート化合物は、一般式、

50



(式中、 $i$  は 2 以上の整数であり、 $Q$  は  $i$  の原子価を有する有機ラジカルである) により表され得る。 $Q$  は、置換されているかまたは置換されていない炭化水素基であり得る(たとえば、アルキレンまたはアリーレン基)。さらに、 $Q$  は、一般式



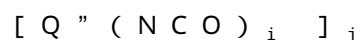
(式中  $Q^1$  は、アルキレンまたはアリーレン基であり、 $Z$  は、 $-O-$ 、 $-O-Q^1-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-S-Q^1-S-$  および  $-SO_2-$  を含む群より選ばれる) により表され得る。この定義の範囲に収まるイソシアネート化合物の例には、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 8 - ジイソシアナト -  $p$  - メタン、キシリルジイソシアネート、(  $OCNCH_2CH_2CH_2OCH_2O$  )<sub>2</sub>、1 - メチル - 2, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、クロロフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、ナフタレン - 1, 5 - ジイソシアネート、トリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリイソシアネートおよびイソプロピルベンゼン - アルファ - 4 - ジイソシアネートが含まれる。

#### 【0028】

別態様において、 $Q$  はまた、 $i$  の原子価を有するポリウレタンラジカルをも表し得る。この場合において、 $Q(NCO)_i$  は、プレポリマーとして当該技術において一般的に言及される化合物である。一般的に、プレポリマーは、(本明細書で上記定義の) 化学量論的に過剰のイソシアネート化合物と(本明細書で以後定義される) 活性水素含有化合物、好ましくは以下に記載のポリヒドロキシ含有材料またはポリオールとを反応させることにより調製され得る。この態様において、ポリイソシアネートは、例えば、ポリオールのヒドロキシルの比率に対して約 30 パーセントから約 200 パーセント化学量論的に過剰の比率で用いられ得る。本発明の方法は、ポリ尿素発泡体の製造に関連し得るので、この態様において、プレポリマーは、ポリウレタン修飾ポリ尿素を調製するために用いられ得るであろうことが理解されうる。

#### 【0029】

別態様において、本発明の方法における使用にとって適切なイソシアネート化合物は、イソシアネートおよびジイソシアネートの二量体および三量体ならびに一般式、



(式中、 $i$  と  $j$  の両方は 2 以上の値を有する整数であり、 $Q''$  は多官能有機ラジカルである) を有するポリマー - ジイソシアネートから選択され得るものであり、および/または反応混合物の添加成分として、化合物は、一般式、



(式中、 $i$  は 1 以上の値を有する整数であり、 $L$  は単官能または多官能原子もしくはラジカルである) を有する。この定義の範囲に収まるイソシアネート化合物の例には、エチルホスホンジイソシアネート、フェニルホスホンジイソシアネート、 $=Si-NCO$  基を含む化合物、スルホンアミド ( $QSO_2NCO$ ) から誘導されたイソシアネート化合物、シアン酸およびチオシアン酸が含まれる。

#### 【0030】

また、例えば、適切なイソシアネートの検討については英国特許第 1, 453, 258 号も参照されたい。

#### 【0031】

適切なイソシアネートの発明を限定しない例には、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4 - ブチレンジイソシアネート、フルフリリレンジイソシアネート、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルプロパンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニル - 3, 3' - ジメチルメタンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、1 - メチル - 2, 4 - ジイソシアネート - 5 - クロロベンゼン、2, 4 - ジイソシアナト -  $s$  - トリアジン、1 - メチル - 2, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、 $p$  - フェニレンジイソシアネート、 $m$  - フ

10

20

30

40

50

エニレンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、ビトリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、ビス-(4-イソシアナトフェニル)メタン、ビス-(3-メチル-4-イソシアナトフェニル)メタン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートおよびそれらの混合物が含まれる。より好ましいイソシアネートは、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネートおよび、例えば、約75から85重量パーセントの2,4-トルエンジイソシアネートおよび約15から約25重量パーセントの2,6-トルエンジイソシアネートを含む混合物のようなそれらの混合物を含む群より選択される。もう1つのより好ましいイソシアネートは、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびそれらの混合物を含む群より選択される。最も好ましいイソシアネートは、約15から約25重量パーセントの2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび約75から約85重量%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含む混合物である。

10

20

30

40

50

**【0032】**

もし方法がポリウレタン発泡体を製造するために利用されるならば、活性水素含有化合物は、典型的にはポリオールである。ポリオールの選択は特に制限されず、当業者の裁量範囲の中にある。例えば、ポリオールは、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリジエンおよびポリカプロラク톤を含む群より選択されるヒドロキシル末端主鎖の化合物であり得る。好ましくは、ポリオールは、ヒドロキシル末端ポリ炭化水素、ヒドロキシル末端ポリホルマール、脂肪酸トリグリセリド、ヒドロキシル末端ポリエステル、ヒドロキシメチル末端ポリエステル、ヒドロキシル末端ペルフルオロメチレン、ポリアルキレンエーテルグリコール、ポリアルキレンアリーレンエーテルグリコールおよびポリアルキレンエーテルトリオールを含む群より選択される。より好ましいポリオールは、アジピン酸-エチレングリコールポリエステル、ポリ(ブチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)およびヒドロキシル末端ポリブタジエンを含む群より選択される。例えば、適切なポリオールの検討については、英国特許第1,482,213号を参照されたい。好ましくは、そのようなポリエーテルポリオールは、約200から約10,000、より好ましくは約2,000から約7,000、最も好ましくは約2,000から約6,000の範囲の分子量を有する。

**【0033】**

もし方法がポリ尿素発泡体を製造するために利用されるならば、活性水素含有化合物は、水素が窒素に結合する化合物を含む。好ましくは、そのような化合物は、ポリアミン、ポリアミド、ポリイミンおよびポリオールアミン、より好ましくはポリアミンを含む群より選択される。そのような化合物の発明を限定しない例には、1級および2級アミン末端ポリエーテルが含まれる。好ましくは、そのようなポリエーテルは、約230を超える分子量および2から6の官能基を有する。そのようなアミン末端ポリエーテルは、典型的には、低級アルキレンオキシドが加えられる適切な開始剤から作られ、得られるヒドロキシル末端ポリオールは後にアミン化される。もし2以上のアルキレンオキシドが用いられるならば、それらは、ランダムな混合物としてか、または一方もしくは他方のポリエーテルのブロックとしてかのいずれかとして存在し得る。アミン化の容易さのために、ポリオールのヒドロキシル基は、本質的には、全て2級ヒドロキシル基であることが特に好ましい。典型的には、アミン化工程は、ポリオールのヒドロキシル基の全てではないが大半を置換する。

**【0034】**

本発明の発泡イソシアネート系ポリマーを製造するために用いられる反応混合物は、典型的には、発泡剤もさらに含む。当該技術においては公知であるが、水は、発泡イソシアネート系ポリマーの製造において間接または反応性発泡剤として用いられ得る。特に、水は、最終発泡ポリマー製品において有効な発泡剤として機能する二酸化炭素を生成してイソシアネートと反応する。代わりに、二酸化炭素は、二酸化炭素を生成する不安定な化合物(例えば、カーバメートなど)のような他の手段により製造されうる。任意に、直接有機

発泡剤は、そのような発泡剤の使用が一般的に、環境への配慮から削減されているけれども、水と一緒に用いられ得る。本発明の発泡イソシアネート系ポリマーの製造における使用にとって好ましい発泡剤には、水が含まれる。

【0035】

発泡イソシアネート系ポリマーの調製における間接発泡剤として用いられる水の量は、通常、反応混合物における全活性水素含有化合物含有量の100重量部に基づいて約0.5から約40重量部以上ほどの大きさ、好ましくは約1.0から約10重量部の範囲にあることは当該技術において公知である。当該技術において公知であるが、発泡イソシアネート系ポリマーの製造において用いられる水の量は、典型的には、発泡ポリマーにおいて考えられる固定された特性および自己構造形成に向かう膨張した発泡体の許容度により限定される。

10

【0036】

本発明の発泡イソシアネート系ポリマーを製造するために用いられる反応混合物は、典型的にはさらに触媒も含む。反応混合物中で用いられる触媒は、重合反応を触媒することが可能な化合物である。そのような触媒は公知であり、反応混合物中でのその選択と濃度は、当業者の裁量範囲にある。例えば、適切な触媒化合物の検討については、米国特許第4,296,213号および第4,518,778号を参照されたい。適切な触媒の発明を限定しない例には、第3級アミンおよび/または有機金属化合物が含まれる。加えて、当該技術において公知であるが、目的がイソシアヌレートを生産することであるとき、ルイス酸は、単独でか、他の触媒との組み合わせでか、いずれかで触媒として用いられなければならない。もちろん、2以上の触媒の組み合わせが適切に用いられ得ることを当業者は理解するであろう。

20

【0037】

本発明の好ましい側面において、樹枝状高分子は本発明の発泡イソシアネート系ポリマーの中に組み込まれる。好ましくは、樹枝状高分子は以下の特徴を有する。

【0038】

(i) 約3.8 mmol/gを超え、より好ましくは約4.0 mmol/gを超え、さらにより好ましくは約3.8から約10 mmol/gの範囲にあり、さらにより好ましくは約3.8から約7.0 mmol/gの範囲にあり、さらにより好ましくは約4.0から約8.0 mmol/gの範囲にあり、最も好ましくは約4.4から約5.7 mmol/gの

30

【0039】

(ii) 少なくとも約8、より好ましくは少なくとも約16、さらにより好ましくは約16から約70の範囲にあり、さらにより好ましくは約18から約60の範囲にあり、さらにより好ましくは約17から約35の範囲にあり、最も好ましくは約20から約30の範囲の活性水素官能基。

【0040】

(iii) 少なくとも約15重量%、より好ましくは約15重量%から約50重量%、さらにより好ましくは約15重量%から約40重量%、さらにより好ましくは約15重量%から約30重量%の樹枝状高分子が、23で安定な液体を生成するように約40未満、より好ましくは約25から約35 mg KOH/gのOH価を有するポリエーテルポリオールと混合し得る。

40

【0041】

樹枝状高分子についての更なる詳細は、ともにペッターソンらの名義の2000年7月28日に出願されたとともに係属する米国特許出願シリアル番号60/221,512号および( ' 5 1 2 出願から優先権を主張する ) 2001年6月29日に出願された国際特許出願PCT/SE / から得られるであろう。

【0042】

当業者により明瞭に理解されうるように、ポリウレタン発泡体技術における通常の添加剤は、本発明の方法の間に作り出される反応混合物に含まれ得ることが企図されている。そ

50

のような添加剤の本発明を限定しない例には、界面活性剤（例えば、商品名 L - 5 4 0 コニオンカーバイドの下で入手可能な有機シリコン化合物）、気泡開放剤（例えば、シリコンオイル）、増量剤（例えば、セクレラー S 4 5 として商業的に入手可能なハロゲン化パラフィン）、架橋剤（例えば、低分子量反応性水素含有組成物）、顔料/染料、難燃剤（例えば、ハロゲン化有機リン酸化合物）、阻害剤（例えば、弱酸）、核剤（例えば、ジアゾ化合物）、抗酸化剤、および可塑化剤/安定化剤（例えば、スルホン化芳香族化合物）が含まれる。通常用いられるそれらの添加剤の量は、当業者の裁量範囲にあるであろう。

#### 【0043】

以下の例は、典型的なイソシアネート系高弾性（HR）系発泡体の中での樹枝状ポリマーの使用を例示する。それぞれの例において、イソシアネート系発泡体は、ポリオール、コポリマーポリオール、触媒、水および界面活性剤ならびに問題の樹枝状高分子を含む全ての樹脂成分のプレブレンドング（pre-blending）により調製された。イソシアネートはこの混合物から排除された。樹脂混合物とイソシアネートは次いで、通常の 2 流（two-stream）混合技術を用いて 100 のイソシアネート指数で混合され、寸法 38.1 cm x 38.1 cm x 10.16 cm を有するあらかじめ加熱された金型（65）に分配される。次いで金型は閉じられ、反応は、金型の全体積が満たされるまで続けられた。ほぼ 6 分後、適切な状態調製の後、イソシアネート系発泡体を取り出され、問題の特性が測定された。この方法は、一般手順として以下の例において言及されるであろう。

#### 【0044】

例において、以下の材料が用いられた。

#### 【0045】

E 8 3 7、リオンデルから商業的に入手可能な基剤ポリオール、  
E 8 5 0、リオンデルから商業的に入手可能な 43% 固形分含有量コポリマー（SAN）ポリオール、  
H B P、本明細書で以下例 A において作り出され、ペッターソンらの名義で 2000 年 7 月 28 日に出願されたとともに係属する米国特許出願シリアル番号第 60 / 221, 512 号においてより詳細に検討されている樹枝状高分子、  
D E A O L F、ジエタノールアミン、エア・プロダクツから商業的に入手可能な架橋剤、  
グリセリン、パン・ウォーターズ & ロジャーズから商業的に入手可能な架橋剤、  
水、間接発泡剤、  
ダブコ 33LV、エア・プロダクツから商業的に入手可能なゲル化触媒、  
ナイアックス A - 1、ウイトコから商業的に入手可能な発泡触媒、  
D C 5 1 6 9、エア・プロダクツから商業的に入手可能な界面活性剤、  
Y - 1 0 1 8 4、ウイトコから商業的に入手可能な界面活性剤、および  
ルプラネート T 8 0、B A S F から商業的に入手可能なイソシアネート（TDI）。

#### 【0046】

別段の言及のない限り、例において記載されている全ての部は、重量部である。

#### 【0047】

例 A

630 mg KOH / g のヒドロキシル値を有する 100.0 kg のアルコキシル化ペンタエリスリトール、1055 kg の 2, 2 - ジメチロールプロピオン酸（Bis-MPA、パーストープ・スペシャルティ・ケミカルズ）および 8.5 kg のパラトルエンスルホン酸を、正確な温度制御の加熱システム、機械的攪拌子、圧力ゲージ、真空ポンプ、冷却機、窒素入口および受容器を備える反応器の中で冷却混合した。混合物を、140 の温度まで遅い攪拌とともに注意深く加熱した。この温度での混合物の遅い攪拌を、全ての 2, 2 - ジメチロールプロピオン酸が溶解し、反応混合物が完全に透明な溶液を形成するまで大気圧で維持した。次いで、攪拌速度をわずかに速くし、減圧を 30 ミリバールの圧力まで適用した。反応水が即座に生成し始め、それは受容器に集められた。8.9 mg KOH

10

20

30

40

50

/gの最終酸値が得られるまで、反応をさらに7時間継続させた。このことは、略98%の化学的変換に対応する。

## 【0048】

得られた樹枝状ポリマーは、以下の特性を有した。

## 【0049】

最終酸値：8.9 mg KOH / g

最終ヒドロキシル値：489 mg KOH / g

ピーク分子量：3490 g / モル

Mw (SEC)：3520 g / モル

Mn (SEC)：2316 g / モル

PDI (Mw / Mn)：1.52

平均ヒドロキシル官能基：30.4 OH基 / 分子。

10

## 【0050】

得られた特性は、100%化学的変換での3607 g / モルの予測された理論的分子量および32のOH官能基に対応するであろう498 mg KOH / gの理論的ヒドロキシル値と良好に一致する。

## 【0051】

25.0 kgの樹枝状ポリマー、8.4 kgの363 mg KOH / gの酸値を有する9個の炭素の脂肪酸および3.3 kgのキシレンを、正確な温度制御のできる加熱システム、機械的攪拌子、圧力ゲージ、真空ポンプ、水の共沸除去のためのディーン・スターク装置、冷却装置、窒素入口および受容器を備える反応器に入れた。混合物を、反応混合物を通る500 ~ 600 l / hの窒素流で攪拌しながら室温から170 °Cまで加熱した。この温度で、全てのキシレンを還流し、生成し始めた反応水を共沸蒸留により除去した。反応を170 °Cでさらに1.5時間継続させ、その後、反応温度を180 °Cに上げた。反応温度を、5.7 mg KOH / gの酸値が得られるまでさらに2.5時間この温度で維持した。次いで、最終生成物から全てのキシレンを除去するために完全な真空を反応器に適用した。

20

## 【0052】

得られた派生 (derivatized) 樹枝状ポリマーは、以下の特性を有した。

## 【0053】

最終酸値：6.2 mg KOH / g

最終ヒドロキシル値：293 mg KOH / g

ピーク分子量：4351 g / モル

Mw (SEC)：4347 g / モル

Mn (SEC)：1880 g / モル

PDI (Mw / Mn)：2.31

平均ヒドロキシル官能基：22.7 OH基 / 分子。

30

## 【0054】

得られた特性は、100%化学的変換で4699 g / モルの予測された理論的分子量および24のOH官能基に対応するであろう287 mg KOH / gの理論的ヒドロキシル値と良好に合致した。

40

## 【0055】

例1 ~ 4

例1 ~ 4において、表1に示される配合に基づくイソシアネート系発泡体を上記参照される一般的手順を用いて製造した。それらの例において、7重量% (例1および3) および11重量% (例2および4) の樹脂のコポリマーポリオール濃度を有し、31 kg / m<sup>3</sup>の近似的発泡体心材密度をもたらす3.80%の% H<sub>2</sub>O濃度を有するイソシアネート系発泡体を調製した。それぞれのレベルのコポリマーポリオール濃度について、樹枝状高分子濃度を、2重量%の樹脂 (例1および2) から5重量%の樹脂 (例3および4) まで増加させた。

50

## 【0056】

それぞれの発泡体について、表1の中ではまた密度およびASTM D3574にしたがって測定された50%撓みでの押し込み力撓み(IFD)も報告されている。示されているように、イソシアネート系ポリマーマトリックスへの樹枝状高分子の導入は、7%コポリマーを含む発泡体(例1および3)について70N硬度増加および11%コポリマーポリオールを含む発泡体(例2および4)について100N硬度増加をもたらす。

## 【0057】

この分析により、ニュートン/樹脂ブレンド中の重量%樹枝状高分子の単位を有する「負荷効率」は、それぞれの発泡体について報告され得るものであり、それは、イソシアネート系発泡体マトリックス中に硬さを発生させる樹枝状高分子の能力を表す。本発明についての本明細書全体で用いられる「負荷効率」という用語は、基剤すなわち基準樹脂混合物(すなわち、典型的には、イソシアネートを除く発泡性組成物中の全ての成分を含む)に加えらるる樹枝状高分子の重量%当たりの発泡体の硬度増加のニュートン数として定義される。本明細書全体で用いられる「負荷効率」という用語は、このパラグラフに記載される意味を有することが意図される。

10

## 【0058】

例1および3については、樹枝状高分子の負荷効率は、23.78ニュートン/樹脂混合物中の重量%樹枝状高分子であると定量され、一方、例2および4については、負荷効率は、33.42ニュートン/樹脂混合物中の重量%樹枝状高分子であると定量された。

## 【0059】

例5~8

例5~8において、表2に示される配合に基づくイソシアネート系発泡体は、上記言及された一般的手順を用いて製造された。

20

## 【0060】

それらの例において、 $36 \text{ kg/m}^3$ の近似的な心材発泡体密度をもたらす3.2%の $\text{H}_2\text{O}$ 濃度を有する例1~4において用いられるもののようなコポリマーポリオール濃度を有するイソシアネート系発泡体を調製した。用いられたそれぞれのコポリマーポリオールレベルについて、樹枝状高分子濃度は、2重量%から5重量%の樹脂に増加した。

## 【0061】

物理的特性試験の結果が表2において報告されている。それらの例において示されているように、イソシアネート系ポリマーマトリックスへの樹枝状高分子の導入は、7%コポリマーポリオールを含む発泡体について61ニュートン/樹脂混合物中の重量%樹枝状高分子の硬度増加をもたらす。例5および7について得られる負荷効率は、20.4ニュートン/樹脂混合物中の重量%樹枝状高分子であると定量され、一方、例6および8については、負荷効率は、23.9ニュートン/樹脂混合物中の重量%樹枝状高分子であると定量された。

30

## 【0062】

例9~11

例9~11において、表3において示される配合に基づいてイソシアネート系発泡体を上記言及された一般的手順を用いて製造した。

40

## 【0063】

それらの例において、イソシアネート系発泡体をコポリマーポリオールの不在下で調製した。イソシアネート系発泡体を、 $31 \text{ kg/m}^3$ の近似的な発泡体心材密度をもたらす3.8%の $\text{H}_2\text{O}$ 濃度で製剤した。樹枝状高分子のレベルは、樹脂中の6.68重量%から13.35重量%に変化した。

## 【0064】

物理的特性試験の結果は、表3において報告されている。示されているように、樹枝状高分子の導入は、181ニュートンの発泡体硬度増加をもたらす。負荷効率を、それぞれの例について、樹脂中の%HPB(X軸)対50%IFD(Y軸)をプロットし、最適適合

50



の線をプロットするためにシグマ・プロット（登録商標）を用いることにより計算した。得られる曲線の勾配を得て、この場合において、27ニュートン/樹脂ブレンド中の重量%樹枝状高分子を負荷効率として報告した。

【0065】

例12～14

例12～14において、表4において示される配合に基づいてイソシアネート系発泡体を上記言及された一般的手順を用いて製造した。

【0066】

それらの例において、イソシアネート系発泡体をコポリマーポリオールの下で調製した。イソシアネート系発泡体を、 $36 \text{ kg/m}^3$ の近似的発泡体心材密度をもたらす3.2%の $\text{H}_2\text{O}$ 濃度で配合した。樹枝状高分子のレベルは、樹脂中で6.72重量%から13.43重量%で変化した。

10

【0067】

物理特性試験の結果を表4に報告している。示されるように、樹枝状高分子の導入は、202.5ニュートンの発泡体硬度増加をもたらす。負荷効率は、例9～11において記載されるのと同じ方法で得られ、30.18ニュートン/樹脂ブレンド中の重量%樹枝状高分子であることが見出された。

【0068】

例15～16

例15および16において、表5において示される配合に基づくイソシアネート系発泡体を、上記言及された一般的手順を用いて製造した。

20

【0069】

それらの例においては、イソシアネート系発泡体を樹枝状高分子の下で調製し、発泡体硬度が増加する方法としてコポリマーポリオールのみを用いた。したがって、例15および16は、比較目的のみのために提供され、本発明の範囲外にあることが理解されるであろう。イソシアネート系発泡体を、 $31 \text{ kg/m}^3$ の近似的発泡体心材密度をもたらす3.8%の $\text{H}_2\text{O}$ 濃度で配合した。コポリマーポリオールのレベルは、樹脂中で2.6重量%から8重量%で変化した。

【0070】

物理特性試験の結果を表4に報告した。示されるように、コポリマーポリオールの導入は、192.1ニュートンの発泡体硬度増加をもたらす。得られる負荷効率は、10.69ニュートン/樹脂ブレンド中の重量%樹枝状高分子である。明らかに、これは、有意に、例1～14で製造された発泡体で達成された負荷効率未満である。

30

【0071】

本発明は、例示の態様と例を参照して記述されてきたけれども、その記述は、発明を限定する意味で解釈されることを意図していない。したがって、例示の態様の様々な修正ならびに本発明の他の態様は、この記述を参照する際に当業者にとって明らかであろう。それゆえ、特許請求の範囲は、いずれのそのような修正または態様もカバーすると考えられる。

【0072】

本明細書で参照される全ての刊行物、特許および特許出願は、それぞれの個々の刊行物、特許または特許出願が具体的に、そして個別にその全体が参照により組み込まれることが指示されているかのように、同じ程度にその全体が参照により組み込まれる。

40

【表1】

表1

成分	例			
	1	2	3	4
E837	80.33	70.32	77.2	67.24
E850	17.52	27.53	17.44	27.4
HBP	2.15	2.15	5.36	5.36
DEOA LF	0.91	0.91	0.91	0.91
グリセリン	0.51	0.51	0.51	0.51
H <sub>2</sub> O	3.95	3.95	3.95	3.95
ダブコ 33LV	0.53	0.53	0.53	0.53
ナイアックスA-1	0.08	0.08	0.08	0.08
DC5169	0.04	0.04	0.04	0.04
Y10184	1.1	1.1	1.1	1.1
全樹脂	107.13	107.13	107.13	107.13
ルプラネート T80	48.72	48.72	49.33	49.33
指数	100	100	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.8	3.8	3.8	3.8
樹脂中の % SAN	7	11	7	11
樹脂中の % HBP	2	2	5	5
全乾燥重量 (g)	504	504	510	514
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	31	31	31	31
50% IFD (N)	289	320	359	420

10

20

30

【 0 0 7 3 】

【 表 2 】

表2

成分	例			
	5	6	7	8
E837	80.5	70.58	77.41	67.54
E850	17.37	27.29	17.28	27.16
HBP	2.13	2.13	5.31	5.31
DEOA LF	0.91	0.91	0.91	0.91
グリセリン	0.51	0.51	0.51	0.51
H <sub>2</sub> O	3.28	3.28	3.28	3.28
ダブコ 33LV	0.53	0.53	0.53	0.53
ナイアックスA-1	0.08	0.08	0.08	0.08
DC5169	0.04	0.04	0.04	0.04
Y10184	1.1	1.1	1.1	1.1
全樹脂	106.45	106.45	106.45	106.45
ルプラネート T80	41.87	42.38	41.87	42.38
指数	100	100	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.2	3.2	3.2	3.2
樹脂中の % SAN	7	11	7	11
樹脂中の % HBP	2	2	5	5
全乾燥重量 (g)	572	576	578	576
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	36	36	36	36
50% IFD (N)	294	335	355	407

10

20

30

【 0 0 7 4 】

【 表 3 】

表3

成分	例		
	9	10	11
E837	92.8	89.2	85.6
E850	-	-	-
HBP	7.2	10.8	14.4
DEOA LF	1.1	1.1	1.1
グリセリン	0.6	0.6	0.6
H <sub>2</sub> O	3.93	3.93	3.93
ダブコ 33LV	0.411	0.452	0.492
ナイアックスA-1	0.08	0.08	0.08
DC5169	-	-	-
Y10184	1	1	1
全樹脂	107.12	107.16	107.2
ルプラネート T80	51.737	53.197	54.658
指数	100	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.8	3.8	3.8
樹脂中の % SAN	0	0	0
樹脂中の % HBP	6.68	10.01	13.35
全乾燥重量 (g)	476	471	473
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	31	31	31
50% IFD (N)	301.6	399.9	482.6
%ヒステリシス	34.9	39.3	42.6
負荷効率	27.13		

10

20

30

40

【 0 0 7 5 】

【 表 4 】

表4

成分	例		
	12	13	14
E837	92.8	89.2	85.6
E850	-	-	-
HBP	7.2	10.8	14.4
DEOA LF	1.1	1.1	1.1
グリセリン	0.6	0.6	0.6
H <sub>2</sub> O	3.24	3.24	3.24
ダブコ 33LV	0.411	0.452	0.492
ナイアックスA-1	0.08	0.08	0.08
DC5169	-	-	-
Y10184	1	1	1
全樹脂	106.43	106.47	106.51
ルプラネート T80	45.067	46.527	47.988
指数	100	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.2	3.2	3.2
樹脂中の % SAN	0	0	0
樹脂中の % HBP	6.72	10.08	13.43
全乾燥重量 (g)	554	554	550
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	36	36	36
50% IFD (N)	307	412.8	509.5
%ヒステリシス	28.6	37.3	43.9
負荷効率	30.18		

10

20

30

40

【 0 0 7 6 】

【 表 5 】

表5

成分	例	
	15	16
E837	34.85	79.95
E850	65.15	20.05
HBP	-	-
DEOA LF	1.1	1.1
グリセリン	0.6	0.6
H <sub>2</sub> O	3.93	3.93
ダブコ 33LV	0.33	0.33
ナイアックスA-1	0.08	0.08
DC5169	-	-
Y10184	1	1
全樹脂	107.04	107.04
ルプラネート T80	40.817	41.432
指数	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.8	3.8
樹脂中の % SAN	26	8
樹脂中の % HBP	0	0
全乾燥重量 (g)	550	556
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	31	31
50% IFD (N)	468.4	276.3
%ヒステリシス	38.4	29.1
負荷効率	10.69	

10

20

30

40

【 0 0 7 7 】

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/10247 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 18/42, 18/40
- (21) International Application Number: PCT/CA01/01086
- (22) International Filing Date: 30 July 2001 (30.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/221,511 28 July 2000 (28.07.2000) US
- (71) Applicant: WOODBRIDGE FOAM CORPORATION  
[CA/CA]; 4240 Sherwoodtowne Boulevard, Suite 300,  
Mississauga, Ontario L4Z 2G6 (CA).
- (72) Inventors: VAN HEUMEN, Jeffrey, D.; 25 Borland  
Drive, Guelph, Ontario N1G 5B6 (CA). FARKAS, Paul,  
V.; #9-25 Pebble Byway, Willowdale, Ontario M6N 2K9  
(CA). STANCIU, Romeo; 82 Black Creek Boulevard,  
Toronto, Ontario M6N 2K9 (CA).
- (74) Agents: NASSIF, Omar, A. et al.; Gowling Lafleur Hen-  
derson LLP, Suite 4900, Commerce Court West, Toronto,  
Ontario M5L 1J3 (CA).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian  
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European  
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).
- Published:  
— with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the  
claims and to be republished in the event of receipt of  
amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/10247 A1

(54) Title: FOAMED ISOCYANATE-BASED POLYMER HAVING IMPROVED HARDNESS PROPERTIES AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract: In one of its aspects, the present invention relates to foamed isocyanate-based polymer derived from a reaction mixture comprising an isocyanate, an active hydrogen-containing compound, a dendritic macromolecule and a blowing agent, wherein at least a 15 % by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23 °C. The dendritic macromolecule confers advantageous load building characteristics to the foamed isocyanate-based polymer and may be used to partially or fully displace the use of conventional copolymer polyols used. A process for production of a foam isocyanate-based polymer and a process for conferring load building properties to a foamed isocyanate-based polymer are also described.

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-1-

FOAMED ISOCYANATE-BASED POLYMER HAVING IMPROVED HARDNESS  
PROPERTIES AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF  
TECHNICAL FIELD

In one of its aspects, the present invention relates to a foamed isocyanate-  
5 based polymer having improved hardness properties. In another of its aspects,  
the present invention relates to a process for the production of such a foamed  
isocyanate-based polymer. In yet another of its aspects, the present invention  
relates to a method for improving the hardness characteristics of an isocyanate-  
based foam. In yet another of its aspects, the present invention relates to a  
10 dispersion of a dendritic macromolecule and an active hydrogen-containing  
compound useful in the production of foamed isocyanate-based polymer.

BACKGROUND ART

Isocyanate-based polymers are known in the art. Generally, those of skill  
15 in the art understand isocyanate-based polymers to be polyurethanes, polyureas,  
polyisocyanurates and mixtures thereof.

It is also known in the art to produce foamed isocyanate-based polymers.  
Indeed, one of the advantages of isocyanate-based polymers compared to other  
polymer systems is that polymerization and foaming can occur *in situ*. This  
20 results in the ability to mould the polymer while it is forming and expanding.

One of the conventional ways to produce a polyurethane foam is known  
as the "one-shot" technique. In this technique, the isocyanate, a suitable polyol,  
a catalyst, water (which acts as a reactive "blowing" agent and can optionally be  
supplemented with one or more physical blowing agents) and other additives are  
25 mixed together at once using, for example, impingement mixing (e.g., high  
pressure). Generally, if one were to produce a polyurea, the polyol would be  
replaced with a suitable polyamine. A polyisocyanurate may result from  
cyclotrimerization of the isocyanate component. Urethane modified polyureas  
or polyisocyanurates are known in the art. In either scenario, the reactants would  
30 be intimately mixed very quickly using a suitable mixing technique.

Another technique for producing foamed isocyanate-based polymers is  
known as the "prepolymer" technique. In this technique, a prepolymer is  
produced by reacting polyol and isocyanate (in the case of a polyurethane) in an

**SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)**



WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-2-

inert atmosphere to form a liquid polymer terminated with reactive groups (e.g., isocyanate moieties and active hydrogen moieties). To produce the foamed polymer, the prepolymer is thoroughly mixed with a lower molecular weight polyol (in the case of producing a polyurethane) or a polyamine (in the case of producing a modified polyurea) in the presence of a curing agent and other additives, as needed.

Regardless of the technique used, it is known in the art to include a filler material in the reaction mixture. Conventionally, filler materials have been introduced into foamed polymers by loading the filler material into one or both of the liquid isocyanate and the liquid active hydrogen-containing compound (i.e., the polyol in the case of polyurethane, the polyamine in the case of polyurea, etc.). Generally, incorporation of the filler material serves the purpose of conferring so-called loaded building properties to the resulting foam product.

The nature and relative amounts of filler materials used in the reaction mixture can vary, to a certain extent, depending on the desired physical properties of the foamed polymer product, and limitations imposed by mixing techniques, the stability of the system and equipment imposed limitations (e.g., due to the particle size of the filler material being incompatible with narrow passages, orifices and the like of the equipment).

One known technique of incorporating a solid material in the foam product for the purpose of improving hardness properties involves the use of a polyol-solids dispersion, particularly one in the form of a graft copolymer polyol. As is known in the art, graft copolymer polyols are polyols, preferably polyether polyols, which contain other organic polymers. It is known that such graft copolymer polyols are useful to confer hardness (i.e., load building) to the resultant polyurethane foam compared to the use of polyols which have not been modified by incorporating the organic polymers. Within graft copolymer polyols, there are two main categories which may be discussed: (i) chain-growth copolymer polyols, and (ii) step-growth copolymer polyols.

Chain-growth copolymer polyols generally are prepared by free radical polymerization of monomers in a polyol carrier to produce a free radical polymer dispersed in the polyol carrier. Conventionally, the free radical polymer can be

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-3-

based on acrylonitrile or styrene-acrylonitrile (SAN). The solids content of the polyol is typically up to about 60%, usually in the range of from about 15% to about 40%, by weight of the total weight of the composition (i.e., free radical polymer and polyol carrier). Generally, these chain-growth copolymer polyols have a viscosity in the range of from about 2,000 to about 8,000 centipoise. When producing such chain-growth copolymer polyols, it is known to induce grafting of the polyol chains to the free-radical polymer.

Step-growth copolymer polyols generally are characterized as follows:

(i) PHD (Polyhamstoff Dispersion) polyols, (ii) PIPA (Poly Isocyanate Poly Addition) polyols, and (iii) epoxy dispersion polyols. PHD polyols are dispersions of polyurea particles in conventional polyols and generally are formed by the reaction of a diamine (e.g., hydrazine) with a diisocyanate (e.g., toluene diisocyanate) in the presence of a polyether polyol. The solids content of the PHD polyols is typically up to about 50%, usually in the range of from about 15% to about 40%, by weight of the total weight of the composition (i.e., polyurea particles and polyol carrier). Generally, PHD polyols have a viscosity in the range of from about 2,000 to about 6,000 centipoise. PIPA polyols are similar to PHD polyols but contain polyurethane particles instead of polyurea particles. The polyurethane particles in PIPA polyols are formed in situ by reaction of an isocyanate and alkanolamine (e.g., triethanolamine). The solids content of the PIPA polyols is typically up to about 80%, usually in the range of from about 15% to about 70%, by weight of the total weight of the composition (i.e., polyurethane particles and polyol carrier). Generally, PIPA polyols have a viscosity in the range of from about 4,000 to about 50,000 centipoise. See, for example, United States patents 4,374,209 and 5,292,778. Epoxy dispersion polyols are based on dispersions of cured epoxy resins in conventional based polyols. The epoxy particles are purportedly high modulus solids with improved hydrogen bonding characteristics.

Further information regarding useful graft copolymer polyols may be found, for example, in Chapter 2 of "Flexible Polyurethane Foams" by Herrington and Hock (1997) and the references cited therein.

-4-

Despite the advances made in the art, there exists a continued need for the development of novel load building techniques. Specifically, many of the prior art approaches discussed hereinabove involve the use of relatively expensive materials (e.g., the graft copolymer polyols described above) which can be complicated to utilize in a commercial size facility. Thus, it would be desirable to have a load building technique which could be conveniently applied to polyurethane foam as an alternative to conventional load building techniques. It would be further desirable if the load building technique was relatively inexpensive and/or improved other properties of the polyurethane foam and/or could be incorporated into an existing production scheme without great difficulty.

#### DISCLOSURE OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide a novel isocyanate-based polymer foam which obviates or mitigates at least one of the above-mentioned disadvantages of the prior art.

It is another object of the present invention to provide a novel approach to conferring load building properties to an isocyanate-based polymer foam.

It is yet another object of the present invention to provide a novel process for production of an isocyanate-based polymer foam.

Accordingly, in one of its objects, the present invention provides a foamed isocyanate-based polymer derived from a reaction mixture comprising an isocyanate, an active hydrogen-containing compound, a dendritic macromolecule and a blowing agent; wherein at least a 15% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.

In another of its aspects, the present invention provides a foamed isocyanate-based polymer derived from an isocyanate and an active hydrogen-containing compound, the polymer having a cellular matrix comprising a plurality of interconnected struts, the active hydrogen-containing compound conferring to the cellular matrix a load efficiency of at least about 15 Newtons (preferably from about 15 to about 50 Newtons, more preferably from about 20 to about 45 Newtons, most preferably from about 25 to about 35 Newtons).

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-5-

In yet another of its aspects, the present invention provides a foamed isocyanate-based polymer having a cellular matrix comprising a plurality of interconnected struts, the cellular matrix: (i) having a load efficiency of at least about 15 Newtons, and (ii) being substantially free of particulate material.

5 In yet another of its aspects, the present invention provides a process for producing a foamed isocyanate-based polymer comprising the steps of:

contacting an isocyanate, an active hydrogen-containing compound, a dendritic macromolecule and a blowing agent to form a reaction mixture; and

10 expanding the reaction mixture to produce the foamed isocyanate-based polymer;

wherein at least a 15% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.

15 In yet another of its aspects, the present invention provides a foamed isocyanate-based polymer derived from a reaction mixture comprising an isocyanate, an active hydrogen-containing compound, a dendritic macromolecule and a blowing agent; the foamed isocyanate-based polymer having an Indentation Force Deflection loss when measured pursuant to ASTM D3574 which is less than that of a reference foam produced by substituting a copolymer polyol for the  
20 dendritic macromolecule in the reaction mixture, the foamed isocyanate-based polymer and the reference foam having substantially the same density and Indentation Force Deflection when measured pursuant to ASTM D3574 (50 in<sup>2</sup> indenter; 15" x 15" x 4" sample size; 25°C, 50% relative humidity).

25 In yet another of its aspects, the present invention provides a foamed isocyanate-based polymer derived from a reaction mixture comprising an isocyanate, an active hydrogen-containing compound, a dendritic macromolecule and a blowing agent; the foamed isocyanate-based polymer having thickness loss when measured pursuant to ASTM D3574 which is less than that of a reference foam produced by substituting a copolymer polyol for the dendritic  
30 macromolecule in the reaction mixture, the foamed isocyanate-based polymer and the reference foam having substantially the same density and Indentation Force Deflection when measured pursuant to ASTM D3574.

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-6-

As used throughout this specification, the term "isocyanate-based polymer" is intended to mean, inter alia, polyurethane, polyurea and polyisocyanurate. Further, the terms "dendritic polymer" and "dendritic macromolecule" are used interchangeably throughout this specification. These materials are generally known in the art. See, for example, any one of:

Tomalia et al in Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29 pages 138-175 (1990);  
United States patent 5,418,301 [Hult et al (Hult)]; and  
United States patent 5,663,247 [Sørensen et al (Sørensen)].

10

The present inventors have surprisingly and unexpectedly discovered that a sub-group of dendritic macromolecules is particularly advantageous to confer load building properties in an isocyanate-based foam. Indeed, as will be developed in the Examples hereinbelow, it is possible to utilize the sub-group of dendritic macromolecules to partially or fully displace copolymer polyols conventionally used to confer load building characteristics to isocyanate-based polymer foams. The sub-group of dendritic macromolecules is described in detail in copending United States patent application S.N. 60/221,512, filed on July 28, 2000 in the name of Pettersson et al. and the contents of which are hereby incorporated by reference.

15

Preferred aspects of the present invention relate to the ability to mix at least about 15% by weight of the dendritic macromolecule with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C. As used throughout this specification, the term "stable liquid", when used in connection with this solubility parameter of the dendritic macromolecule, is intended to mean that the liquid formed upon mixing the dendritic macromolecule and the polyol has a substantial constant light transmittance (transparent at one extreme and opaque at the other extreme) for at least 2 hours, preferably at least 30 days, more preferably a number of months, after production of the mixture. Practically, in one embodiment, the stable liquid will be in the form a clear, homogeneous liquid (e.g., a solution) which will remain as such over time. In another embodiment, the stable liquid will be in the form an emulsion of (at least

20

25

30

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-7-

a portion of) the dendritic macromolecule in the polyol which will remain as such over time - i.e., the dendritic macromolecule will not settle out over time.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

5 The present invention is related to foamed isocyanate-based polymer and to a process for production thereof. Preferably, the isocyanate-based polymer is selected from the group comprising polyurethane, polyurea, polyisocyanurate, urea-modified polyurethane, urethane-modified polyurea, urethane-modified polyisocyanurate and urea-modified polyisocyanurate. As is known in the art, the  
10 term "modified", when used in conjunction with a polyurethane, polyurea or polyisocyanurate means that up to 50% of the polymer backbone forming linkages have been substituted.

The present foamed isocyanate-based polymer is produced from a reaction mixture which comprises an isocyanate and an active hydrogen-containing  
15 compound.

The isocyanate suitable for use in the reaction mixture is not particularly restricted and the choice thereof is within the purview of a person skilled in the art. Generally, the isocyanate compound suitable for use may be represented by the general formula:  
20



wherein i is an integer of two or more and Q is an organic radical having the valence of i. Q may be a substituted or unsubstituted hydrocarbon group (e.g.,  
25 an alkylene or arylene group). Moreover, Q may be represented by the general formula:



30 wherein Q<sup>1</sup> is an alkylene or arylene group and Z is chosen from the group comprising -O-, -O-Q<sup>1</sup>-, -CO-, -S-, -S-Q<sup>1</sup>-S- and -SO<sub>2</sub>-. Examples of isocyanate compounds which fall within the scope of this definition include hexamethylene

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-8-

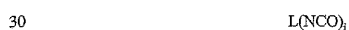
diisocyanate, 1,8-diisocyanato-p-methane, xylyl diisocyanate, (OCNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, 1-methyl-2,4-diisocyanatocyclohexane, phenylene diisocyanates, tolylene diisocyanates, chlorophenylene diisocyanates, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, naphthalene-1,5-diisocyanate, 5 triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate and isopropylbenzene-alpha-4-diisocyanate.

In another embodiment, Q may also represent a polyurethane radical having a valence of i. In this case Q(NCO)<sub>i</sub> is a compound which is commonly referred to in the art as a prepolymer. Generally, a prepolymer may be prepared 10 by reacting a stoichiometric excess of an isocyanate compound (as defined hereinabove) with an active hydrogen-containing compound (as defined hereinafter), preferably the polyhydroxyl-containing materials or polyols described below. In this embodiment, the polyisocyanate may be, for example, 15 used in proportions of from about 30 percent to about 200 percent stoichiometric excess with respect to the proportion of hydroxyl in the polyol. Since the process of the present invention may relate to the production of polyurea foams, it will be appreciated that in this embodiment, the prepolymer could be used to prepare a polyurethane modified polyurea.

In another embodiment, the isocyanate compound suitable for use in the 20 process of the present invention may be selected from dimers and trimers of isocyanates and diisocyanates, and from polymeric diisocyanates having the general formula:



25 wherein both i and j are integers having a value of 2 or more, and Q<sup>i</sup> is a polyfunctional organic radical, and/or, as additional components in the reaction mixture, compounds having the general formula:



-9-

wherein *i* is an integer having a value of 1 or more and *L* is a monofunctional or polyfunctional atom or radical. Examples of isocyanate compounds which fall within the scope of this definition include ethylphosphonic diisocyanate, phenylphosphonic diisocyanate, compounds which contain a =Si-NCO group, isocyanate compounds derived from sulphonamides (QSO<sub>2</sub>NCO), cyanic acid and thiocyanic acid.

See also for example, British patent number 1,453,258, for a discussion of suitable isocyanates.

Non-limiting examples of suitable isocyanates include: 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,4-butylene diisocyanate, furfurylidene diisocyanate, 2,4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, 2,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylpropane diisocyanate, 4,4'-diphenyl-3,3'-dimethylmethane diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 1-methyl-2,4-diisocyanate-5-chlorobenzene, 2,4-diisocyanato-s-triazine, 1-methyl-2,4-diisocyanato cyclohexane, p-phenylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, 1,4-naphthalene diisocyanate, dianisidine diisocyanate, bitolylene diisocyanate, 1,4-xylylene diisocyanate, 1,3-xylylene diisocyanate, bis-(4-isocyanatophenyl)methane, bis-(3-methyl-4-isocyanatophenyl)methane, polymethylene polyphenyl polyisocyanates and mixtures thereof. A more preferred isocyanate is selected from the group comprising 2,4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate and mixtures thereof, for example, a mixture comprising from about 75 to about 85 percent by weight 2,4-toluene diisocyanate and from about 15 to about 25 percent by weight 2,6-toluene diisocyanate. Another more preferred isocyanate is selected from the group comprising 2,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and mixtures thereof. The most preferred isocyanate is a mixture comprising from about 15 to about 25 percent by weight 2,4'-diphenylmethane diisocyanate and from about 75 to about 85 percent by weight 4,4'-diphenylmethane diisocyanate.

If the process is utilized to produce a polyurethane foam, the active hydrogen-containing compound is typically a polyol. The choice of polyol is not particularly restricted and is within the purview of a person skilled in the art. For



WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-10-

example, the polyol may be a hydroxyl-terminated backbone of a member selected from the group comprising polyether, polyester, polycarbonate, polydiene and polycaprolactone. Preferably, the polyol is selected from the group comprising hydroxyl-terminated polyhydrocarbons, hydroxyl-terminated polyformals, fatty acid triglycerides, hydroxyl-terminated polyesters, hydroxymethyl-terminated polyesters, hydroxymethyl-terminated perfluoromethylenes, polyalkyleneether glycols, polyalkylenearyleneether glycols and polyalkyleneether triols. More preferred polyols are selected from the group comprising adipic acid-ethylene glycol polyester, poly(butylene glycol), poly(propylene glycol) and hydroxyl-terminated polybutadiene - see, for example, British patent number 1,482,213, for a discussion of suitable polyols. Preferably, such a polyether polyol has a molecular weight in the range of from about 200 to about 10,000, more preferably from about 2,000 to about 7,000, most preferably from about 2,000 to about 6,000.

If the process is utilized to produce a polyurea foam, the active hydrogen-containing compound comprises compounds wherein hydrogen is bonded to nitrogen. Preferably such compounds are selected from the group comprising polyamines, polyamides, polyimines and polyolamines, more preferably polyamines. Non-limiting examples of such compounds include primary and secondary amine terminated polyethers. Preferably such polyethers have a molecular weight of greater than about 230 and a functionality of from 2 to 6. Such amine terminated polyethers are typically made from an appropriate initiator to which a lower alkylene oxide is added with the resulting hydroxyl terminated polyol being subsequently aminated. If two or more alkylene oxides are used, they may be present either as random mixtures or as blocks of one or the other polyether. For ease of amination, it is especially preferred that the hydroxyl groups of the polyol be essentially all secondary hydroxyl groups. Typically, the amination step replaces the majority but not all of the hydroxyl groups of the polyol.

The reaction mixture used to produce the present foamed isocyanate-based polymer typically will further comprise a blowing agent. As is known in the art water can be used as an indirect or reactive blowing agent in the

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-11-

production of foamed isocyanate-based polymers. Specifically, water reacts with the isocyanate forming carbon dioxide which acts as the effective blowing agent in the final foamed polymer product. Alternatively, the carbon dioxide may be produced by other means such as unstable compounds which yield carbon dioxide (e.g., carbamates and the like). Optionally, direct organic blowing agents may be used in conjunction with water although the use of such blowing agents is generally being curtailed for environmental considerations. The preferred blowing agent for use in the production of the present foamed isocyanate-based polymer comprises water.

10 It is known in the art that the amount of water used as an indirect blowing agent in the preparation of a foamed isocyanate-based polymer is conventionally in the range of from about 0.5 to as high as about 40 or more parts by weight, preferably from about 1.0 to about 10 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total active hydrogen-containing compound content in the reaction mixture. As is known in the art, the amount of water used in the production of a foamed isocyanate-based polymer typically is limited by the fixed properties expected in the foamed polymer and by the tolerance of the expanding foam towards self structure formation.

20 The reaction mixture used to produce the present foamed isocyanate-based polymer typically will further comprise a catalyst. The catalyst used in the reaction mixture is a compound capable of catalyzing the polymerization reaction. Such catalysts are known, and the choice and concentration thereof in the reaction mixture is within the purview of a person skilled in the art. See, for example, United States patents 4,296,213 and 4,518,778 for a discussion of suitable catalyst compounds. Non-limiting examples of suitable catalysts include tertiary amines and/or organometallic compounds. Additionally, as is known in the art, when the objective is to produce an isocyanurate, a Lewis acid must be used as the catalyst, either alone or in conjunction with other catalysts. Of course it will be understood by those skilled in the art that a combination of two or more catalysts may be suitably used.

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-12-

In a preferred aspect of the present invention a dendritic macromolecule is incorporated in the present foamed isocyanate-based polymer. Preferably, the dendritic macromolecule has the following characteristics:

- 5 (i) an active hydrogen content of greater than about 3.8 mmol/g, more preferably greater than about 4.0 mmol/g, even more preferably in the range of from about 3.8 to about 10 mmol/g; even more preferably in the range of from about 3.8 to about 7.0 mmol/g; even more preferably in the range of from about 4.0 to about 8.0 mmol/g; most preferably in the range of from about 4.4 to about 5.7 mmol/g;
- 10
- 15 (ii) an active hydrogen functionality of at least about 8; more preferably at least about 16; even more preferably in the range of from about 16 to about 70; even more preferably in the range of from about 18 to about 60; even more preferably in the range of from about 17 to about 35; most preferably in the range of from about 20 to about 30;
- 20
- 25 (iii) at least about 15%, more preferably from about 15% to about 50%, even more preferably from about 15% to about 40%, even more preferably from about 15% to about 30%, by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40, more preferably from about 25 to about 35, mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.

Further details on the dendritic macromolecule may be obtained from copending  
30 United States patent application S.N. 60/221,512, filed on July 28, 2000 and from International patent application PCT/SE/01 filed on June 29, 2001 (claiming priority from the '512 application), both in naming Pettersson et al.

-13-

As will be clearly understood by those of skill in the art, it is contemplated that conventional additives in the polyurethane foam art can be incorporated in the reaction mixture created during the present process. Non-limiting examples of such additives include: surfactants (e.g., organo-silicone compounds available under the tradename L-540 Union Carbide), cell openers (e.g., silicone oils), extenders (e.g., halogenated paraffins commercially available as Cereclor S45), cross-linkers (e.g., low molecular weight reactive hydrogen-containing compositions), pigments/dyes, flame retardants (e.g., halogenated organo-phosphoric acid compounds), inhibitors (e.g., weak acids), nucleating agents (e.g., diazo compounds), anti-oxidants, and plasticizers/stabilizers (e.g., sulphonated aromatic compounds). The amounts of these additives conventionally used would be within the purview of a person skilled in the art.

The following Examples illustrate the use of the dendritic polymer in a typical isocyanate-based high resilience (HR) based foam. In each Example, the isocyanate-based foam was prepared by the pre-blending of all resin ingredients including polyols, copolymer polyols, catalysts, water, and surfactants as well as the dendritic macromolecule of interest. The isocyanate was excluded from this mixture. The resin blend and isocyanate were then mixed at an isocyanate index of 100 using a conventional two-stream mixing technique and dispensed into a preheated mold (65°C) having the dimensions 38.1 cm x 38.1 cm x 10.16 cm. The mold was then closed and the reaction allowed to proceed until the total volume of the mold was filled. After approximately 6 minutes, the isocyanate-based foam was removed and, after proper conditioning, the properties of interest were measured. This methodology will be referred to in the following Examples as the General Procedure.

In the Examples, the following materials were used:

E837, base polyol, commercially available from Lyondell;  
E850, a 43% solids content copolymer (SAN) polyol, commercially available from Lyondell;

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-14-

HBP, a dendritic macromolecule produced in Example A hereinbelow and discussed in more detail in copending United States patent application S.N. 60/221,512, filed on July 28, 2000 in the name of Pettersson et al.;

5 DEAO LF, diethanolamine, a cross-linking agent commercially available from Air Products;

Glycerin, a cross-linking agent, commercially available from Van Waters & Rogers;

Water, indirect blowing agent;

10 Dabco 33LV, a gelation catalyst, commercially available from Air Products;

NiAx A-1, a blowing catalyst, commercially available from Witco;

DC 5169, a surfactant, commercially available from Air Products;

Y-10184, a surfactant, commercially available from Witco; and

15 Lupranate T80, isocyanate (TDI), commercially available from BASF.

Unless otherwise stated, all parts reported in the Examples are parts by weight.

#### Example A

20 100.0 kg of an alkoxyated pentaerythritol with a hydroxyl value of 630 mg KOH/g, 1055 kg of 2,2-dimethylpropionic acid (Bis-MPA, Perstorp Specialty Chemicals) and 8.5 kg of paratoluenic sulphonic acid were cold mixed in a reactor equipped with a heating system with accurate temperature control, a mechanical stirrer, a pressure gauge, a vacuum pump, a cooler, nitrogen inlet and a receiver. The mixture was heated carefully during slow stirring to a  
25 temperature of 140°C. Slow stirring of the mixture at this temperature was maintained at atmospheric pressure until all 2,2-dimethylpropionic acid was dissolved and the reaction mixture formed a fully transparent solution. The stirring speed was then significantly increased and vacuum was applied to a pressure of 30 mbar. Reaction water immediately started to form, which was  
30 collected in the receiver. The reaction was allowed to continue for a further 7 hours, until a final acid value of 8.9 mg KOH/g was obtained. This corresponded to a chemical conversion of ~98%.

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-15-

The obtained dendritic polymer had the following characteristics:

	Final acid value:	8.9 mg KOH/g
	Final hydroxyl value:	489 mg KOH/g
5	Peak molecular weight:	3490 g/mole
	Mw (SEC):	3520 g/mole
	Mn (SEC):	2316 g/mole
	PDI (Mw/Mn):	1.52
10	Average hydroxyl functionality:	30.4 OH-groups/molecule

The obtained properties were in good agreement with the expected theoretical molecular weight of 3607 g/mole at 100% chemical conversion and a theoretical hydroxyl value of 498 mg KOH/g, which would correspond to a OH-functionality of 32.

25.0 kg of the dendritic polymer, 8.4 kg of an aliphatic acid with nine carbons with an acid value of 363 mg KOH/g and 3.3 kg of xylene were charged to a reactor equipped with a heating system with accurate temperature control, a mechanical stirrer, a pressure gauge, a vacuum pump, a dean-stark device for azeotropic removal of water, a cooler, nitrogen inlet and a receiver. The mixture was heated under stirring with a nitrogen flow of 500-600 l/h through the reaction mixture from room temperature up to 170°C. At this temperature all xylene was refluxing and the reaction water which started to form was removed by azeotropic distillation. The reaction was allowed to continue for a further 1.5 hours at 170°C, after which the reaction temperature was increased to 180°C. The reaction mixture was kept at this temperature for a further 2.5 hours until an acid value of 5.7 mg KOH/g was obtained. Full vacuum was then applied to the reactor to remove all xylene from the final product.

The obtained derivatized dendritic polymer had the following characteristics:

	Final acid value:	6.2 mg KOH/g
--	-------------------	--------------

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-16-

	Final hydroxyl value:	293 mg KOH/g
	Peak molecular weight:	4351 g/mole
	Mw (SEC):	4347 g/mole
	Mn (SEC):	1880 g/mole
5	PDI (Mw/Mn):	2.31
	Average hydroxyl functionality:	22.7 OH-groups/molecule

10 The obtained properties were in good agreement with the expected theoretical molecular weight of 4699 g/mole at 100% chemical conversion and a theoretical hydroxyl value of 287 mg KOH/g, which would correspond to a OH-functionality of 24.

#### Examples 1-4

15 In Examples 1-4, isocyanate-based foams based on the formulations shown in Table 1 were produced using the General Procedure referred to above. In these Examples, isocyanate-based foams were prepared having a copolymer polyol concentration of 7% (Examples 1 and 3) and 11% (Examples 2 and 4) by weight of resin and having a % H<sub>2</sub>O concentration of 3.80% which results in an  
20 approximate foam core density of 31 kg/m<sup>3</sup>. For each level of copolymer polyol concentration, the dendritic macromolecule concentration was increased from 2% by weight of resin (Examples 1 and 2) to 5% by weight of resin (Examples 3 and 4).

25 Also reported in Table 1 for each foam is the density and Indentation Force Deflection (IFD) at 50% deflection, measured pursuant to ASTM D3574. As shown, the introduction of the dendritic macromolecule to the isocyanate-based polymer matrix resulted in a 70 N hardness increase for foam containing 7% copolymer (Examples 1 and 3) and a 100N hardness increase for the foam containing 11% copolymer polyol (Examples 2 and 4).

30 By this analysis, a "load efficiency", having units of Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend, for each foam may be reported and represents the ability of the dendritic macromolecule to generate firmness in the

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-17-

isocyanate-based foam matrix. As used throughout this specification in connection with the present invention, the term "load efficiency" is defined as the number of Newtons of foam hardness increase per weight % of the dendritic macromolecule added to a base or control resin blend (i.e., typically comprising all ingredients in the foamable composition except the isocyanate). The term "load efficiency", as used throughout this specification, is intended to have the meaning set out in this paragraph.

For Examples 1 and 3, the load efficiency of the dendritic macromolecule was determined to be 23.78 Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend while for Examples 2 and 4, the load efficiency was determined to be 33.42 Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend.

#### Examples 5-8

In Examples 5-8, isocyanate-based foams based on formulations shown in Table 2 were produced using the General Procedure referred to above.

In these Examples, isocyanate-based foams were prepared having copolymer polyol concentrations as those used in Examples 1-4 with a % H<sub>2</sub>O concentration of 3.2% which results in an approximate core foam density of 36kg/m<sup>3</sup>. For each copolymer polyol level used the dendritic macromolecule concentration was increased from 2% to 5% by weight of resin.

The results of physical property testing are reported in Table 2. As shown, in these Examples, the introduction of the dendritic macromolecule to the isocyanate-based polymer matrix resulted in a 61 Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend hardness increase for the foam containing 7% copolymer polyol and a 72 Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend hardness increase for the foam containing 11% copolymer polyol. The resulting load efficiency for Examples 5 and 7 was determined to be 20.4 Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend while for Examples 6 and 8 the load efficiency was determined to be 23.9 Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend.



Examples 9-11

In Examples 9-11, isocyanate-based foams based on the formulations shown in Table 3 were produced using the General Procedure referred to above.

5 In these Examples, isocyanate based foams were prepared in the absence of any copolymer polyol. The isocyanate-based foams were formulated with a % H<sub>2</sub>O concentration of 3.8% resulting in an approximate foam core density of 31 kg/m<sup>3</sup>. The level of the dendritic macromolecule was varied from 6.68% to 13.35% by weight in the resin.

10 The results of physical property testing are reported in Table 3. As shown, the introduction of the dendritic macromolecule resulted in a foam hardness increase of 181 Newtons. The load efficiency was calculated by plotting, for each Example, % HBP in the resin (X-axis) versus 50% IFD (Y-axis) and using Sigma Plot™ to plot the line of best fit. The slope of the resulting curve was obtained and reported as the load efficiency, in this case: 27  
15 Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend.

Examples 12-14

In Examples 12-14, isocyanate based foams based on the formulations shown in Table 4 were produced using the General Procedure referred to above.

20 In these Examples, isocyanate based foams were prepared in the absence of any copolymer polyol. The isocyanate-based foams were formulated with a %H<sub>2</sub>O concentration of 3.2% resulting in an approximate foam core density of 36 kg/m<sup>3</sup>. The level of the dendritic macromolecule was varied from 6.72% to 13.43% by weight in the resin.

25 The results of physical property testing are reported in Table 4. As shown, the introduction of the dendritic macromolecule resulted in a foam hardness increase of 202.5 Newtons. The load efficiency was obtained in the same manner as described in Examples 9-11 and was found to be 30.18 Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend.

30

Examples 15-16

In Examples 15 and 16, isocyanate-based foams based on the formulations shown in Table 5 were produced using the General Procedure referred to above.

In these Examples, isocyanate based foams were prepared in the absence  
5 of any dendritic macromolecule and used only copolymer polyol as the method by which foam hardness is increased. Thus, it will be appreciated that Examples 15 and 16 are provided for comparative purposes only and are outside the scope of the present invention. The isocyanate-based foams were formulated with a  
10 %H<sub>2</sub>O concentration of 3.8% resulting in an approximate foam core density of 31 kg/m<sup>3</sup>. The level of the copolymer polyol was varied from 26% to 8% by weight in the resin.

The results of physical property testing are reported in Table 4. As shown, the introduction of the copolymer polyol resulted in a foam hardness increase of 192.1 Newtons. The resulting load efficiency is 10.69  
15 Newtons/weight % dendritic macromolecule in the resin blend. As will be apparent, this is significantly less than the load efficiency achieved in the foams produced in Examples 1-14.

While this invention has been described with reference to illustrative  
20 embodiments and examples, the description is not intended to be construed in a limiting sense. Thus, various modifications of the illustrative embodiments, as well as other embodiments of the invention, will be apparent to persons skilled in the art upon reference to this description. It is therefore contemplated that the appended claims will cover any such modifications or embodiments.

25 All publications, patents and patent applications referred to herein are incorporated by reference in their entirety to the same extent as if each individual publication, patent or patent application was specifically and individually indicated to be incorporated by reference in its entirety.

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-20-

Table 1

Ingredient	Example			
	1	2	3	4
E837	80.33	70.32	77.2	67.24
E850	17.52	27.53	17.44	27.4
HBP	2.15	2.15	5.36	5.36
DEOA LF	0.91	0.91	0.91	0.91
Glycerin	0.51	0.51	0.51	0.51
H <sub>2</sub> O	3.95	3.95	3.95	3.95
Dabco 33LV	0.53	0.53	0.53	0.53
Niax A-1	0.08	0.08	0.08	0.08
DC5169	0.04	0.04	0.04	0.04
Y10184	1.1	1.1	1.1	1.1
Total resin	107.13	107.13	107.13	107.13
Lupranate T80	48.72	48.72	49.33	49.33
Index	100	100	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.8	3.8	3.8	3.8
% SAN in resin	7	11	7	11
% HBP in resin	2	2	5	5
Total dry weight (g)	504	504	510	514
Density (kg/m <sup>3</sup> )	31	31	31	31
50% IFD (N)	289	320	359	420

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-21-

Table 2

Ingredient	Example			
	5	6	7	8
E837	80.5	70.58	77.41	67.54
E850	17.37	27.29	17.28	27.16
HBP	2.13	2.13	5.31	5.31
DEOA LF	0.91	0.91	0.91	0.91
Glycerin	0.51	0.51	0.51	0.51
H <sub>2</sub> O	3.28	3.28	3.28	3.28
Dabco 33LV	0.53	0.53	0.53	0.53
Niax A-1	0.08	0.08	0.08	0.08
DC5169	0.04	0.04	0.04	0.04
Y10184	1.1	1.1	1.1	1.1
Total resin	106.45	106.45	106.45	106.45
Lupranate T80	41.87	42.38	41.87	42.38
Index	100	100	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.2	3.2	3.2	3.2
% SAN in resin	7	11	7	11
% HBP in resin	2	2	5	5
Total dry weight (g)	572	576	578	576
Density (kg/m <sup>3</sup> )	36	36	36	36
50% IFD (N)	294	335	355	407

-22-

Table 3

Ingredient	Example		
	9	10	11
E837	92.8	89.2	85.6
E850	-	-	-
HBP	7.2	10.8	14.4
DEOA LF	1.1	1.1	1.1
Glycerin	0.6	0.6	0.6
H <sub>2</sub> O	3.93	3.93	3.93
Dabco 33LV	0.411	0.452	0.492
Niax A-1	0.08	0.08	0.08
DC5169	-	-	-
Y10184	1	1	1
Total resin	107.12	107.16	107.2
Lupranate T80	51.737	53.197	54.658
Index	100	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.8	3.8	3.8
% SAN in resin	0	0	0
% HBP in resin	6.68	10.01	13.35
Total dry weight (g)	476	471	473
Density (kg/m <sup>3</sup> )	31	31	31
50% IFD (N)	301.6	399.9	482.6
% Hysteresis	34.9	39.3	42.6
Load Efficiency	27.13		

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-23-

Table 4

Ingredient	Example		
	12	13	14
E837	92.8	89.2	85.6
E850	-	-	-
HBP	7.2	10.8	14.4
DEOA LF	1.1	1.1	1.1
Glycerin	0.6	0.6	0.6
H <sub>2</sub> O	3.24	3.24	3.24
Dabco 33LV	0.411	0.452	0.492
Niax A-1	0.08	0.08	0.08
DC5169	-	-	-
Y10184	1	1	1
Total resin	106.43	106.47	106.51
Lupranate T80	45.067	46.527	47.988
Index	100	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.2	3.2	3.2
% SAN in resin	0	0	0
% HBP in resin	6.72	10.08	13.43
Total dry weight (g)	554	554	550
Density (kg/m <sup>3</sup> )	36	36	36
50% IFD (N)	307	412.8	509.5
% Hysteresis	28.6	37.3	43.9
Load Efficiency	30.18		

-24-

Table 5

Ingredient	Example	
	15	16
E837	34.85	79.95
E850	65.15	20.05
HBP	-	-
DEOA LF	1.1	1.1
Glycerin	0.6	0.6
H <sub>2</sub> O	3.93	3.93
Dabco 33LV	0.33	0.33
Niax A-1	0.08	0.08
DC5169	-	-
Y10184	1	1
Total resin	107.04	107.04
Lupranate T80	40.817	41.432
Index	100	100
% H <sub>2</sub> O	3.8	3.8
% SAN in resin	26	8
% HBP in resin	0	0
Total dry weight (g)	550	556
Density (kg/m <sup>3</sup> )	31	31
50% IFD (N)	468.4	276.3
% Hysteresis	38.4	29.1
Load Efficiency	10.69	

What is claimed is:

1. A foamed isocyanate-based polymer derived from a reaction mixture comprising an isocyanate, an active hydrogen-containing compound, a dendritic macromolecule and a blowing agent; wherein at least a 15% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.
2. A foamed isocyanate-based polymer derived from an isocyanate and an active hydrogen-containing compound, the polymer having a cellular matrix comprising a plurality of interconnected struts, the active hydrogen-containing compound conferring to the cellular matrix a load efficiency of at least about 15 Newtons/weight % active hydrogen-containing compound.
3. The foamed isocyanate-based polymer defined in claim 2, wherein the active hydrogen-containing compound confers to the cellular matrix a load efficiency of at least in the range of from about 15 to about 50 Newtons/weight % active hydrogen-containing compound.
4. The foamed isocyanate-based polymer defined in claim 2, wherein the active hydrogen-containing compound confers to the cellular matrix a load efficiency of at least in the range of from about 20 to about 45 Newtons/weight % active hydrogen-containing compound.
5. The foamed isocyanate-based polymer defined in claim 2, wherein the active hydrogen-containing compound confers to the cellular matrix a load efficiency of at least in the range of from about 25 to about 35 Newtons/weight % active hydrogen-containing compound.
6. A foamed isocyanate-based polymer having a cellular matrix derived from an active hydrogen-containing compound and comprising a plurality of interconnected struts, the cellular matrix: (i) having a load efficiency of at least



about 15 Newtons/weight % active hydrogen-containing compound., and (ii) being substantially free of particulate material.

7. The foamed isocyanate-based polymer defined in claim 6, wherein the active hydrogen-containing compound confers to the cellular matrix a load efficiency of at least in the range of from about 15 to about 50 Newtons/weight % active hydrogen-containing compound.

8. The foamed isocyanate-based polymer defined in claim 6, wherein the active hydrogen-containing compound confers to the cellular matrix a load efficiency of at least in the range of from about 20 to about 45 Newtons/weight % active hydrogen-containing compound.

9. The foamed isocyanate-based polymer defined in claim 6, wherein the active hydrogen-containing compound confers to the cellular matrix a load efficiency of at least in the range of from about 25 to about 35 Newtons/weight % active hydrogen-containing compound.

10. A foamed isocyanate-based polymer derived from a reaction mixture comprising an isocyanate, an active hydrogen-containing compound, a dendritic macromolecule and a blowing agent; the foamed isocyanate-based polymer having an Indentation Force Deflection loss when measured pursuant to ASTM D3574 which is less than that of a reference foam produced by substituting a copolymer polyol for the dendritic macromolecule in the reaction mixture, the foamed isocyanate-based polymer and the reference foam having substantially the same density and Indentation Force Deflection when measured pursuant to ASTM D3574.

11. A foamed isocyanate-based polymer derived from a reaction mixture comprising an isocyanate, an active hydrogen-containing compound, a dendritic macromolecule and a blowing agent; the foamed isocyanate-based polymer having thickness loss when measured pursuant to ASTM D3574 which is less

-27-

than that of a reference foam produced by substituting a copolymer polyol for the dendritic macromolecule in the reaction mixture, the foamed isocyanate-based polymer and the reference foam having substantially the same density and Indentation Force Deflection when measured pursuant to ASTM D3574.

12. A process for producing a foamed isocyanate-based polymer comprising the steps of:

contacting an isocyanate, an active hydrogen-containing compound, a dendritic macromolecule and a blowing agent to form a reaction mixture; and

expanding the reaction mixture to produce the foamed isocyanate-based polymer;

wherein at least a 15% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.

13. The process defined in claim 12, wherein the active hydrogen-containing compound is selected from the group comprising polyols, polyamines, polyamides, polyimines and polyolamines.

14. The process defined in claim 12, wherein the active hydrogen-containing compound comprises a polyol.

15. The process defined in claim 14, wherein the polyol comprises a hydroxyl-terminated backbone of a member selected from the group comprising polyether, polyesters, polycarbonate, polydiene and polycaprolactone.

16. The process defined in claim 14, wherein the polyol is selected from the group comprising hydroxyl-terminated polyhydrocarbons, hydroxyl-terminated polyformals, fatty acid triglycerides, hydroxyl-terminated polyesters, hydroxymethyl-terminated polyesters, hydroxymethyl-terminated perfluoromethylenes, polyalkyleneether glycols, polyalkylenearyleneether glycols, polyalkyleneether triols and mixtures thereof.

17. The process defined in claim 14, wherein the polyol is selected from the group comprising adipic acid-ethylene glycol polyester, poly(butylene glycol), poly(propylene glycol) and hydroxyl-terminated polybutadiene.
18. The process defined in claim 14, wherein the polyol is a polyether polyol.
19. The process defined in claim 18, wherein the polyether polyol has a molecular weight in the range of from about 200 to about 10,000.
20. The process defined in claim 18, wherein the polyether polyol has a molecular weight in the range of from about 2000 to about 7,000.
21. The process defined in claim 18, wherein the polyether polyol has a molecular weight in the range of from about 2,000 to about 6,000.
22. The process defined in claim 12, wherein the active hydrogen-containing compound is selected from group comprising a polyamine and a polyalkanolamine.
23. The process defined in claim 22, wherein the polyamine is selected from the group comprising primary and secondary amine terminated polyethers.
24. The process defined in claim 12, wherein the polyether have a molecular weight of greater than about 230.
25. The process defined in claim 12, wherein the polyether have a functionality of from about 2 to about 6.
26. The process defined in claim 12, wherein the polyether have a molecular weight of greater than about 230 and a functionality of from about 1 to about 3.

-29-

27. The process defined in claim 12, wherein the isocyanate is represented by the general formula:



wherein  $i$  is an integer of two or more and  $Q$  is an organic radical having the valence of  $i$ .

28. The process defined in claim 12, wherein the isocyanate is selected from the group comprising hexamethylene diisocyanate, 1,8-diisocyanato-*p*-methane, xylyl diisocyanate,  $(\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_2$ , 1-methyl-2,4-diisocyanatocyclohexane, phenylene diisocyanates, tolylene diisocyanates, chlorophenylene diisocyanates, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, naphthalene-1,5-diisocyanate, triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate, isopropylbenzene- $\alpha$ -4-diisocyanate and mixtures thereof.

29. The process defined in claim 12, wherein the isocyanate comprises a prepolymer.

30. The process defined in claim 12, wherein isocyanate is selected from the group comprising 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,4-butylene diisocyanate, furfurylidene diisocyanate, 2,4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, 2,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylpropane diisocyanate, 4,4'-diphenyl-3,3'-dimethyl methane diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 1-methyl-2,4-diisocyanate-5-chlorobenzene, 2,4-diisocyanato-*s*-triazine, 1-methyl-2,4-diisocyanato cyclohexane, *p*-phenylene diisocyanate, *m*-phenylene diisocyanate, 1,4-naphthalene diisocyanate, dianisidine diisocyanate, bitolyene diisocyanate, 1,4-xylylene diisocyanate, 1,3-xylylene diisocyanate, bis-(4-isocyanatophenyl)methane, bis-(3-methyl-4-isocyanatophenyl)methane, polymethylene polyphenyl polyisocyanates and mixtures thereof.

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-30-

31. The process defined in claim 12, wherein the isocyanate is selected from the group comprising 2,4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate and mixtures thereof.

32. The process defined in claim 12, wherein the isocyanate is selected from the group consisting essentially of (i) 2,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and mixtures thereof; and (ii) mixtures of (i) with an isocyanate selected from the group comprising 2,4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate and mixtures thereof.

33. The process defined in claim 12, wherein the blowing agent comprises water.

34. The process defined in claim 33, wherein the water is used in an amount in the range of from about 0.5 to about 40 parts by weight per 100 parts by weight of active hydrogen-containing compound used in the reaction mixture.

35. The process defined in claim 33, wherein the water is used in an amount in the range of from about 1.0 to about 10 parts by weight per 100 parts by weight of active hydrogen-containing compound used in the reaction mixture.

36. The process defined in claim 12, wherein dendritic macromolecule has the following characteristics:

- (i) an active hydrogen content of greater than about 3.8 mmol/g;
- (ii) an active hydrogen functionality of at least about 8; and
- (iii) at least a 15% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.

37. The process defined in claim 36, wherein from about 15% to about 30% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol

-31-

having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C

38. The process defined in claim 36, wherein at least a 15% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number in the range of from about 25 to 35 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.

39. The process defined in claim 36, wherein at least a 15% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number in the range of from about 28 to 32 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.

40. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen is present in the macromolecule in the form of one or more mercapto moieties.

41. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen is present in the macromolecule in the form of one or more primary amino moieties.

42. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen is present in the macromolecule in the form of one or more secondary amino moieties.

43. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen is present in the macromolecule in the form of one or more hydroxyl moieties.

44. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen is present in the macromolecule in the form of two or more of a mercapto moiety, a primary amino moiety, a secondary amino moiety and a hydroxyl moiety.

45. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen content of the macromolecule is in the range of from about 3.8 to about 10 mmol/g.

-32-

46. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen content of the macromolecule is in the range of from about 3.8 to about 7.0 mmol/g.
47. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen content of the macromolecule is in the range of from about 4.4 to about 5.7 mmol/g.
48. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen functionality in the macromolecule is in the range of from about 8 to about 70.
49. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen functionality in the macromolecule is in the range of from about 10 to about 60.
50. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen functionality in the macromolecule is in the range of from about 15 to about 35.
51. The process defined in claim 36, wherein the active hydrogen functionality in the macromolecule is in the range of from about 20 to about 30.
52. The process defined in claim 36, wherein from about 15% to about 50% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.
53. The process defined in claim 36, wherein from about 15% to about 40% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.
54. The process defined in claim 36, wherein the macromolecule has an inherently branched structure comprising at least one of an ester moiety, an ether moiety, an amine moiety, an amide moiety and any mixtures thereof.

WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-33-

55. The process defined in claim 36, wherein the macromolecule has an inherently branched structure comprising primarily an ester moiety, optionally combined with an ether moiety.

56. The process defined in claim 36, wherein the macromolecule has an inherently branched structure comprising primarily an ether moiety, optionally combined with an ester moiety.

57. The process defined in claim 36, wherein the macromolecule has an inherently branched structure comprising primarily an ester moiety, optionally combined with an ether moiety.

58. The process defined in claim 54, wherein the macromolecule further comprises a nucleus to which the inherently branched structure is chemically bonded.

59. The process defined in claim 54, wherein a plurality of inherently branched structures are chemically bonded to one another.

60. The process defined in claim 54, wherein the inherently branched structure further comprises at least one chain stopper moiety chemically bonded thereto.

61. The process defined in claim 54, wherein the inherently branched structure further comprises at least two different chain stopper moieties chemically bonded thereto.

62. The process defined in claim 54, wherein the inherently branched structure further comprises at least one spacing chain extender chemically bonded thereto.



WO 02/10247

PCT/CA01/01086

-34-

63. The process defined in claim 62, wherein the spacing chain extender is monomeric.

64. The process defined in claim 62, wherein the spacing chain extender is polymeric.

65. A process for conferring loading building properties to a foamed isocyanate-based polymer derived from a mixture comprising an isocyanate, an active hydrogen-containing compound and a blowing agent comprising the step of incorporating a dendritic macromolecule in the reaction mixture;

wherein at least a 15% by weight of the dendritic macromolecule may be mixed with a polyether polyol having an OH number less than about 40 mg KOH/g to form a stable liquid at 23°C.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/CA 01/01086
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/42 C08G18/40		
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) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 9836, 10 July 1998 (1998-07-10) Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1998-425404 XP000471283 & ANONYMOUS: "Rigid polyurethane foams containing hyperbranched polymers" RESEARCH DISCLOSURE, vol. 411, no. 013, 20 June 1998 (1998-06-20), Emsworth, GB	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search:	Date of mailing of the international search report	
12 December 2001	11/01/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Bourgonje, A	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CA 01/01086

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 9812, 10 January 1998 (1998-01-10) Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1998-128914 XP002185357 &amp; ANONYMOUS: "Use of dendrimers in Polyurethane chemistry" RESEARCH DISCLOSURE, vol. 405, no. 074, 20 December 1997 (1997-12-20), Emsworth, GB</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Week 9438, 10 September 1994 (1994-09-10) Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-308991 XP002185358 &amp; PERSTORP: "New blocked isocyanate-terminated dendritic macromolecules" RESEARCH DISCLOSURE, vol. 365, no. 035, 20 August 1994 (1994-08-20), Emsworth, GB</p>	1
A	<p>US 5 418 301 A (HULT ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) cited in the application column 6, line 1 - line 10 column 6, line 61 - column 7, line 6; claims 1-25</p>	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family membersInternational Application No  
PCT/CA 01/01086

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5418301 A	23-05-1995	SE 468771 B	15-03-1993
		AT 165609 T	15-05-1998
		AU 3653093 A	13-09-1993
		CA 2117486 A1	02-09-1993
		DE 69318295 D1	04-06-1998
		DE 69318295 T2	01-10-1998
		DK 630389 T3	07-10-1998
		EP 0630389 A1	28-12-1994
		ES 2115762 T3	01-07-1998
		HK 1005487 A1	08-01-1999
		JP 2574201 B2	22-01-1997
		JP 7504219 T	11-05-1995
		KR 158912 B1	15-01-1999
		SE 9200564 A	15-03-1993
		WO 9317060 A1	02-09-1993

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 バン・ヒューメン、ジェフリー・ディー  
カナダ国、エヌ1ジー・5ピー6、オンタリオ州、ゲルフ、ポーランド・ドライブ 25

(72)発明者 ファーカス、ポール・ブイ  
カナダ国、エム6エヌ・2ケー9、オンタリオ州、ウィローデイル、ペブル・バイウェイ ナンバー9-25

(72)発明者 スタンシウ、ロメオ  
カナダ国、エム6エヌ・2ケー9、オンタリオ州、トロント、ブラック・クリーク・ブルバード 82

Fターム(参考) 4J034 BA05 BA07 CA03 CA12 CA17 CA32 DA01 DA02 DA03 DB03  
DB07 DB08 DF01 DF02 DF12 DF16 DF20 DF35 DG00 DG01  
DG04 DG05 DL01 DL07 DP12 DR00 DR03 DR06 FA05 FB01  
GA05 GA22 GA33 HA01 HA06 HA07 HA08 HB17 HC01 HC02  
HC03 HC11 HC12 HC13 HC16 HC22 HC23 HC26 HC32 HC35  
HC46 HC52 HC61 HC63 HC64 HC66 HC67 HC71 JA42 LA08  
LA33 NA03 QA02 QA05 QB12 QB14 QC01