

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5607191号
(P5607191)

(45) 発行日 平成26年10月15日(2014.10.15)

(24) 登録日 平成26年9月5日(2014.9.5)

(51) Int.Cl. F I
B 2 9 C 44/00 (2006.01) B 2 9 C 67/22

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-24116 (P2013-24116)	(73) 特許権者	508036075
(22) 出願日	平成25年2月12日(2013.2.12)		ゼフィロス インコーポレイテッド
(62) 分割の表示	特願2008-537897 (P2008-537897) の分割		アメリカ合衆国 ミシガン州 48065 ロメオ マククリーン ドライヴ 160
原出願日	平成18年10月23日(2006.10.23)	(74) 代理人	100082005
(65) 公開番号	特開2013-116636 (P2013-116636A)		弁理士 熊倉 禎男
(43) 公開日	平成25年6月13日(2013.6.13)	(74) 代理人	100088694
審査請求日	平成25年3月12日(2013.3.12)		弁理士 弟子丸 健
(31) 優先権主張番号	60/729,820	(74) 代理人	100103609
(32) 優先日	平成17年10月25日(2005.10.25)		弁理士 井野 砂里
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100095898
(31) 優先権主張番号	11/551,035		弁理士 松下 満
(32) 優先日	平成18年10月19日(2006.10.19)	(74) 代理人	100098475
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 倉澤 伊知郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形された膨張可能な材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

製品の構造体を補強する方法であって、
 膨張中に自立性を備えた膨張可能な材料を用意するステップを有し、前記自立性は、前記膨張可能材料の部分的硬化、及び、前記膨張可能材料中への次のもの、即ち、
 i) 分子量が少なくとも10000のポリアミド又はポリアミドブレンドと、
 ii) 分子量が1200よりも大きなエポキシ樹脂と、
 iii) 少なくとも2つの硬化剤と、
 iv) 繊維充填材と、
 の混入に起因し、
 前記膨張可能材料を部品の状態に成形するステップを有し、
 前記部品を前記製品の構造体によって少なくとも部分的に画定されたキャビティ内に挿入するステップを有し、
 前記活性化可能材料を活性化させて硬化し、膨張し、そして前記構造体の壁にくっつくようにするステップを有し、
 前記部品は、骨組み部品であり、
 前記部品は、前記キャビティ内の挿入時に、実質的に支持体及び成形キャリアが用いられないことはない、方法。

【請求項2】

前記膨張可能材料から成形された前記部品は、内部リブを備えた管状構造体であり、前

記管状構造体と前記リブの両方は、前記膨張可能材料で形成される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

i) 前記膨張可能材料は、触れてみて実質的に不粘着性であり、

i i) 前記部品は、活性化時に、 5 MPa よりも大きな圧縮強度を示すフォームを形成し、

i i i) 前記膨張可能材料の前記成形ステップは、前記膨張可能材料を成形又は押し出して前記キャビティに少なくとも部分的に一致した形状を有するようにするステップを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記部品を前記キャビティ内に挿入する際に、前記膨張可能材料は前記部品の重量の少なくとも 90% である、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製品への付着に適している成形された膨張可能な材料に関する。特に、本発明は、輸送手段、例えば自動車のキャビティ又は他の場所に付着可能に成形されていて、密封、阻流 (baffling)、補強、防音、消音、これらの組合せ等を自動車に提供する発泡可能な材料に関する。

【0002】

〔関連出願の参照〕

本願は、2005年10月25日に出願された米国仮特許出願第60/729,820号について2006年10月19日に出願された米国特許出願第11/551,035号と共に出願日に関する権益を主張する出願であり、これら両方の米国仮特許出願及び米国特許出願を参照により引用し、これらの記載内容を本明細書の一部とする。

【背景技術】

【0003】

長年の間、産業界、特に輸送業界は、製品、例えば飛行機への機能的属性である密封、阻流、消音、防音や補強の提供に携わってきた。この場合、業界は、かかる機能的属性を提供する多種多様な材料及び部品を開発してきた。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

かかる技術革新の続行のために、本発明は、1つ又は2つ以上の望ましい機能的属性を備えたパネル構造体を提供しようとするものである。かかる材料及び(又は)部品は、密封、阻流、消音、防音、これらの組合せ等を提供できるが、かかる部品及び(又は)材料は、補強をもたらすのに特に長けていることが判明した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

部品は、膨張可能な材料で作られ、この部品は、補強、阻流、密封又はこれらの組合せを製品の構造体にもたらすよう構成される。部品を形成するには、自立性を備えた膨張可能な材料を用意する。自立性は、膨張可能材料の部分的硬化、膨張可能材料の迅速な硬化時間及び(又は)膨張可能材料中への比較的高い分子量ポリマー材料、強化熱可塑性樹脂及び(又は)チキソトロープ又は繊維充填材のうちの1つ又は2つ以上の混入によって得られる。部品を成形、押し出し又は他の技術により成形するのが良い。しかる後、代表的には、部品を製品の構造体によって少なくとも部分的に画定されたキャビティ内に挿入する。挿入後、代表的には、膨張可能材料を活性化させてこれが硬化し、膨張し、そして構造体の壁にくっつくようにする。

【発明の効果】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明によれば、1つ又は2つ以上の望ましい機能的属性を備えたパネル構造体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の特徴による膨張可能な材料で作られた成形部品の斜視図である。

【図2】本発明の特徴に従って膨張可能な材料で形成された別の成形部品の斜視図である。

【図2B】図2の部品の断面図である。

【図3】本発明の特徴に従って膨張可能な材料で形成された別の成形部品の斜視図である。

【図4】本発明の部品を形成する例示の方法、機械又はこれらの両方の側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明は、成形された膨張可能な材料、成形材料を形成する方法及び（又は）これを用いる方法、及び成形材料を有する製品の提供に関する。膨張可能材料を用いると、機能的属性、例えば密封、阻流、防振、防音、補強又はこれらの組合せを製品、例えば建物、電化製品等の構造体にもたらしめるための部品を形成することができる。膨張可能材料の部品は、かかる機能的属性を輸送手段（船舶、列車、自動車）に提供するのに特に長けている。

【0009】

成形された膨張可能材料の調合は、代表的には、次のステップ、即ち、

1) コンポーネントを混合して膨張可能な材料を形成するステップ、コンポーネントは、1種類又は2種類以上のポリマー材料、1種類又は2種類以上の硬化剤及び1種類又は2種類以上の発泡剤を含む

2) 膨張可能な材料を成形して製品の構造体に付着するのに適している成形された膨張可能部品を形成するステップ、

3) 成形された膨張可能部品を製品の構造体に隣接して（例えば、そのキャビティ内に）配置するステップ、及び、

4) 成形された膨張可能部品を活性化させて部品が膨張し（例えば、発泡し）、構造体の壁にくっつき、そして硬化する（例えば、熱硬化する）ステップ
のうちの1つ又は任意の組合せを含む。

【0010】

有利には、本発明のコンポーネント及び膨張可能な材料のコンポーネント及び処理は、実質的に全体が膨張可能材料で均質に作られた部品を提供することができ、この場合、部品は、膨張可能材料の活性化時に部品が膨張してその形状をそれほど失わないで部品により占められる体積を増大させるよう十分に自立性である。しかしながら、変形例として、それほど形状の変化を示さない部品を形成するようコンポーネント及び方法を使用することが想定される。

【0011】

膨張可能材料は、多種多様なコンポーネント又は成分、例えばポリマー材料、硬化剤、硬化剤用促進剤、発泡剤、発泡剤用促進剤、充填材、増粘剤、界面活性剤、定着剤、これらの組合せ等を含むのが良い。代表的には、膨張可能材料は、膨張可能材料の活性化中、自立性を与えるのを助ける成分を含むよう又はそのようにする技術に従って調合される。一例として、膨張可能材料は、自立性をもたらしめるために1種類又は2種類以上の比較的高分子量のポリマー材料を含む。別の例として、膨張可能材料は、自立性を膨張可能材料に与えるのを助ける充填材（例えば、繊維）を含むのが良い。更に別の例として、膨張可能材料は、自立性をもたらしめるために膨張可能材料の活性化前に（例えば、膨張可能材料の形成中、処理中及び（又は）成形中に）膨張可能材料を少なくとも部分的に硬化させる第1の硬化剤を含むのが良い。また、発泡時間及び硬化時間を最小限に抑えて膨張可能材料が自立性を保ったままで膨張可能材料の活性化を達成するよう迅速且つ（或いは）低温の硬化剤及び（又は）硬化剤用促進剤及び（又は）迅速な又は低温の発泡剤及

10

20

30

40

50

び（又は）発泡剤用促進剤を用いることができるということが想定される。当然のことながら、これら材料又は技術は、特に望ましい膨張可能材料及び特に望ましい膨張可能部品を形成するために組み合わせて使用できる。

【0012】

ポリマー材料

種々のポリマーが例えば共重合、配合等により膨張可能材料中に含まれるのが良いが、このことは、本発明の範囲に属する。例えば、ポリマー混合物中に適切に混ぜ込まれる可能性のあるポリマーとしては、ハロゲン化ポリマー、ポリカーボネート、ポリケトン、ウレタン、ポリエステル、シラン、スルホン、アリル、オレフィン、スチレン、アクリレート、メタクリレート、エポキシ、シリコン、フェノール、ゴム、ポリフェニレンオキシド、ターフタレート、アセテート（例えば、エチレンビニルアセテート（EVA））、メタクリレート（例えば、エチレンメチルアクリレートポリマー（EMA））又はこれらの混合物が挙げられるが、これらには限定されない。他の利用できると考えられるポリマー材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（エチレンイミン）、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリエーテル、ポリホスファジン、ポリアミド、ポリイミド、ポリイソブチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ（ビニルクロリド）、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（ビニリデンクロリド）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイソブレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリレートであるのが良く又はこれらを含むのが良いが、これらには限定されない。

10

20

【0013】

種々のイソシアネート反応性化合物を用いるとイソシアネート反応性成分を形成することができ、かかるイソシアネート反応性成分を用いて活性化可能材料を形成することができる。膨張可能材料に適したイソシアネート反応性化合物は、一般に、約1～約8以上のイソシアネート反応性基を含み、好ましくは約2～約6のイソシアネート反応性基を含む。適当な化合物としては、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステルエーテル、ポリエステルカーボネート、炭化水素、ポリチオエーテル、ポリアミド、ポリオール（例えば、二価又は多価アルコール）、例えばポリエーテル、グリコール、ポリエステル及びひまし油、ポリエステルアミド、ポリシロキサン、ポリブタジエン、及びポリアセトンが挙げられる。イソシアネート反応性化合物は、代表的には、約2又はこれ以下～約4又はこれ以上の反応性アミノ基又はヒドロキシル基を含む。イソシアネート反応性化合物をイソシアネート反応性成分中に約5～約100重量%（イソシアネート反応性成分の総重量を基準として）、より代表的には約10～約90重量%、更により代表的には約40～約80重量%の量含ませるのが良い。好ましくは、上述のイソシアネート反応性化合物は、イソシアネートとの反応時にガス（例えば、CO₂）を放出することにより発泡剤を生じさせることができるが、そのことが必要なわけではない。

30

【0014】

上述したように、膨張可能材料は、自立性を材料に与えるのを助けるために比較的高分子量の材料を含むのが良い。これらポリマー材料は、本明細書において説明した材料、例えばフェノキシ樹脂、ウレタン、エラストマー、ゴム（例えば、ニトリルゴム）、イソシアネート反応性化合物、ポリアミド、ポリアミドアロイ、エチレンコポリマー（例えば、EVA又はEMA）、固体エポキシ樹脂、エポキシ/ゴムアダクト（例えば、カルボキシレート化ニトリルゴム/エポキシアダクト又はCTBN/エポキシアダクト）、これらの組合せ等のうちの任意のものから選択されるのが良い。1つの好ましい材料は、エポキシ系材料であり、より好ましくは、固体ビスフェノールAエポキシ樹脂である。

40

【0015】

比較的高い分子量の活性化可能材料中のポリマー材料の割合は、含まれる場合、好ましくは、少なくとも約30重量%であるが、これよりも低くても良く、より好ましくは少なくとも約50重量%であり、更により好ましくは少なくとも約65重量%である。本明細書で用いる比較的高い分子量は、ポリマー材料をほぼ室温で（例えば、約50～約50

50

で) 固体状態に維持するのに足るほど高い分子量を意味するようになっている。例えば、エポキシ系材料(例えば、ビスフェノールエポキシ系材料)の比較的高い分子量は、代表的には、約100又はこれよりも低い数字以上、より代表的には約1200以上、更により代表的には約1400、2000又はそれどころか2750以上である。ポリアミド又はポリアミドブレンドの比較的高い分子量は、代表的には約10,000又はこれよりも低い数字以上、より代表的には約20,000以上、更により代表的には約30,000、40,000又はそれどころか50,000以上である。

【0016】

ポリマー材料は、代表的には、膨張可能な材料の重量で代表的には少なくとも約25%、より代表的には少なくとも40%、更により代表的には少なくとも60%、70%、80%又はこれ以上である。当然のことながら、別段の指定がなければ、これよりも少ない量を本発明の範囲内で用いることができる。

10

【0017】

強化熱可塑性樹脂

膨張可能材料は、1種類又は2種類以上の強化熱可塑性材料を更に含む場合がある。強化可能な熱可塑性樹脂の例としては、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン)、ポリプロピレンエチレンメタクリレート、エチレンビニルアセテート、熱可塑性エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリアミド、これらの組合せ等が挙げられるが、これらには限定されず、かかる熱可塑性樹脂を強化材料、例えば高靱性熱可塑性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマー又はこれらの組合せで強化できる。

20

【0018】

1つの好ましい強化熱可塑性樹脂は、強化ポリマー、例えば熱可塑性オレフィン又はエラストマーと反応すると共に(或いは)これで強化された熱可塑性エポキシ樹脂(TPER)である。かかるTPER材料の例は、ポリ(ヒドロキシエーテル)又はポリエーテルアミン、特に熱可塑性ヒドロキシル官能化ポリエーテルアミン(例えば、ポリヒドロキシアミノエーテル(PHAE))であり、これらは、本発明の熱可塑性樹脂として特に適している。これらポリエーテルアミンは、代表的には、大部分が(即ち、少なくとも70%、80%、90%以上)線状ヒドロキシル官能化ポリエーテルアミン樹脂を形成するために1種類又は2種類以上の多官能価、好ましくは二官能価アミンと1種類又は2種類以上の多官能価、好ましくは二官能価エポキシ樹脂との反応により形成される。有利には、アミンとエポキシの反応体比を変えることによりポリエーテルアミン樹脂の分子量を変更することができる。適当なPHAEの追加の例は、米国特許第5,275,853号明細書及び同第5,464,924号明細書に開示されており、これら米国特許を参照により引用し、全ての目的に関しこれらの記載内容を本明細書の一部とする。

30

【0019】

かかる元の熱可塑性ポリマーを元の熱可塑性樹脂と反応可能な又は元の熱可塑性樹脂上にグラフトできる1種類又は2種類以上の他の強化ポリマー(例えば、高靱性熱可塑性樹脂、エラストマー、これら両方等)で強化することができる。かかる適当な又は元の熱可塑性ポリマー(例えば、熱可塑性エポキシ樹脂、例えばPHAE)は、反応性基又は官能基、例えばヒドロキシル基、エポキシ基、アミン基、これらの組合せ等を含み、これら元の熱可塑性樹脂を強化するのに適した強化ポリマーは、元の熱可塑性樹脂の反応基と反応する化学的官能基、例えばカルボン酸、マレイン酸又はこれら両方を含むであろう(例えば、これらを含むよう改質されている)。かかる化学官能基を含むよう改質可能な強化ポリマーの例としては、高靱性熱可塑性樹脂、例えばポリオレフィン(例えば、ポリエチレン)、エチレン含有ポリマー、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリアセテート、熱可塑性オレフィン(例えば、エチレンメタクリレート(EMA)、エチレンビニルアセテート(EVA)又はこれら両方)、これらの組合せ等及び(又は)エラストマー、例えばポリイソプレン、ポリブタジエン又はこれら両方が挙げられるが、これらには限定されない。

40

【0020】

50

好ましい一実施形態では、熱可塑性エポキシ樹脂の先の説明による熱可塑性エポキシ樹脂（例えば、P H A E）は、上述の反応性又は機能性T P E Rを強化ポリマーと混合すると共に（或いは）化学的に反応させることにより強化ポリマー、例えば熱可塑性アセテート（E V A）、熱可塑性アセテート（E M A）又はこれら両方で強化され、この場合、強化ポリマーは、1つ又は2つ以上のアミン基、ヒドロキシル基及び（又は）エポキシ反応性基、例えばエポキシド基、カルボン酸基、マレイン酸基、無水物基、これらの組合せ等で機能化される。かかる機能化強化ポリマー（例えば、比較的高靱性熱可塑性樹脂）の一例は、アーケマ・ケミカルズ（Arkema Chemicals）社からLOTADER AX8950という商品名で販売されているグリシジルメタクリレート改質エチレンメタクリレートポリマー（例えば、コポリマー又はターポリマー）である。かかる機能化強化ポリマー（例えば、比較的高靱性熱可塑性樹脂）の別の例は、共にデュポン（DuPont）社からFUSABOND MC 190D又はMC 250Dという商品名で販売されている無水マレイン酸改質エチレンビニルアセテートである。機能化強化ポリマー（例えば、エラストマー、熱可塑性樹脂又はこれらの組合せ）の更に別の例は、これ又アーケマ・ケミカルズ社からLOTADER 3410という商品名で販売されている無水マレイン酸で改質されたエチレンブチルアクリレートである。

10

【0021】

かかる強化ポリマーを種々の仕方に従って元の熱可塑性樹脂の元の熱可塑性鎖と反応させ又はこの鎖の中に反応させることができる（例えば、かかる鎖状にグラフトできる）ことは、理解されるべきである。かくして、強化ポリマーを元の熱可塑性鎖それ自体の中に反応させることができ、元の熱可塑性樹脂鎖に対して側基となることができ、元のチェーンの端に位置することができる等々である。強化ポリマーのかかる存在場所は、代表的には、元の熱可塑性樹脂（例えば、T P E R）の反応性基（例えば、アミン基又はヒドロキシル基）の存在場所、強化プラスチック（例えば、E V A、E M A又はこれらの組合せ）の反応性基（例えば、エポキシド基、無水物基又はこれら両方）の存在場所又はこれら両方で決まる。かくして、強化された熱可塑性樹脂は、元の熱可塑性樹脂/高靱性熱可塑性樹脂アダクト又は反応性成分（例えば、T P E R / ポリオレフィンポリマー（例えば、コポリマー、ターポリマー又はこれら両方））である。例としては、T P E R / E V A（例えば、P H A E / E V A）コポリマーやT P E R / E M A（例えば、P H A E / E M A）コポリマーが挙げられる。

20

【0022】

元の熱可塑性樹脂と強化ポリマーを種々のプロトコルに従って混合すると共に（或いは）反応させることができる。好ましい実施形態によれば、元の熱可塑性樹脂を高靱性熱可塑性樹脂と押出機（例えば、25mm二軸スクリュウ押出機）又は回分混合機で熔融混合して上述したように熱可塑性樹脂を反応させる。この混合に望ましい温度は、混合及び反応が行われるべき熱可塑性樹脂及び（又は）ポリマーに応じて様々であって良いが、代表的にはT P E Rの T_g よりも高く、強化ポリマーの T_m よりも高く又はこれら両方である。代表的な温度の非限定的な例は、約200°F～約500°F（93.3～260）、より代表的には約300°F～約420°F（148.9～215.6）、更により代表的には約340°F～約400°F（171.1～204.4）である。このように強化することにより、元の熱可塑性樹脂及び強化ポリマー（例えば、高靱性熱可塑性樹脂）の混合及び反応が可能になり、この場合、元の熱可塑性樹脂及び強化ポリマーのうち的一方又は両方は、室温（23）では固体であり、これらの反応性成分も又、室温では固体である。かかる固体を形成、加工等に便利な塊（例えば、ペレット、チャンク等）として提供するのが良い。有利には、かかる強化された熱可塑性樹脂材料は、自立性及び（又は）衝撃強さを本発明に従って形成される製品に与えるのを助けることができる。

30

40

【0023】

適当な強化熱可塑性樹脂（例えば、強化T P E R）の例は、2006年5月19日に出願された米国特許出願第60/747,677号（発明の名称：Toughened Polymeric Material and Method of Forming）及び本願と同日に出願された米国特許出願（代理人事件番号：1001-232P2）（発明の名称は、上記特許出願明細書と同じである）に開

50

示されており、これら米国特許出願を参照により引用し、全ての目的に関しこれらの記載内容を本明細書の一部とする。

【 0 0 2 4 】

硬化剤及び促進剤

膨張可能材料中の硬化剤及び促進剤は、当業者には認識されるように、代表的には、硬化されるべきポリマー材料で決まることになる。硬化剤及び硬化剤用促進剤の量は、発泡剤と同様、所望の気泡構造の種類、膨張可能な材料の所望の膨張量、所望の膨張速度等に応じて活性化可能材料内で幅広く様々な量であって良い。活性化可能材料中の硬化剤及び硬化剤用促進剤の量に関する例示の範囲は、約 0 . 1 重量% ~ 約 7 重量% である。

【 0 0 2 5 】

硬化剤の有用な等級としては、脂肪族又は芳香族アミン又はこれらのそれぞれのアダクト、アミドアミン、ポリアミド、脂環式アミン（例えば、無水物、ポリカルボン酸ポリエステル、イソシアネート、フェノール系樹脂（例えば、フェノール又はクレゾールノバラック樹脂、コポリマー、例えば、フェノールターペンコポリマー、ポリビニルフェノールコポリマー又はビスフェノール - A ホルムアルデヒドコポリマー、ビスヒドロキシフェニルアルカン等）又はこれらの混合物から選択された材料である。特に好ましい硬化剤としては、改質及び非改質ポリアミン又はポリアミド、例えば、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、シアノグアニジン、ジシアジアミド等が挙げられる。硬化剤用促進剤（例えば、改質又は非改質ウレア、例えば、メチレンジフェニルビスウレア、イミダゾール、4, 4 - メチレンビス（フェニルジメチルウレア）又はこれらの組合せ）も又、膨張可能材料を調製するために使用できる。

【 0 0 2 6 】

他の適当な触媒又は硬化剤としては、第三アミン及び金属化合物が挙げられる。適当な第三アミン触媒としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、N, N, N, N - テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、高ホモログ、1, 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、N - メチル - N - (ジメチルアミノエチル) ピペラジン、ビス（ジメチルアミノアルキル）ピペラジン、N, N - ジメチルベンジルアミン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N - ジメチルベンジルアミン、ビス（N, N - ジエチルアミノエチル）アジペート、N, N, N, N - テトラメチル - 1, 3 - ブタネジアミン、N, N - ジメチル - . ベータ . - フェニルエチルアミン、1 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、モノシクリク単環式アミジン、二環式アミジン、ビス（ジアルキルアミノ）アルキルエステル（米国特許第 3, 330, 782 号明細書）、アミド基（好ましくは、ホルムアミド基）を含む三環式アミンが挙げられる。用いられる触媒は、第二アミン（例えば、ジメチルアミン）及びアルデヒド（好ましくは、ホルムアルデヒド）の公知のマンニッヒ塩基又はケトン（例えば、アセトン）及びフェノールであっても良い。

【 0 0 2 7 】

示唆されているように、硬化の開始と実質的に完全な硬化（即ち、特定の活性化可能材料に関して少なくとも 90% の硬化の可能性）との間の時間を短くし、膨張可能材料がその自立特性を維持した状態で膨張可能材料を硬化させるためには迅速な硬化剤及び（又は）促進剤が特に望ましい場合がある。本明細書で用いられる硬化の開始は、実質的に完全な硬化の少なくとも 3% であるが、10% 以下であることを意味するために用いられている。本発明に関し、一般に、硬化の開始と実質的に完全な硬化との間の時間は、約 30 分未満、より代表的には約 10 分未満、更により代表的には約 5 分未満であることが望ましい。ポリマー材料の軟化時間、硬化時間及び気泡形成又は発泡時間をより厳密に相関させることは、膨張可能な材料の自立性を実質的に喪失させないで膨張可能材料の活性化を可能にするのを助けることができるということは注目されるべきである。一般に、当業者による実験により、上述した種々の硬化剤及び（又は）促進剤その他を用いて望ましい硬化時間を得ることができると想定される。活性化中に硬化のために用いられるジシアンアミ

10

20

30

40

50

ド系硬化剤又は他の作用剤、他の硬化剤又は促進剤、例えば、ANCAMINE 2441又は2442若しくは2014ASという商品名で販売されている改質ポリアミン（例えば、脂環式アミン）、CUREZOL 2MAOKという商品名で販売されているイミダゾール（例えば、4 - ジアミノ - 6 [2 - メチルイミダゾイル - (1) エチル - s - トリアジンイソシアヌリック）、P N - 2 3 という商品名で販売されているアミンアダクト、A D H という商品名で販売されているアジピックヒドラジド（これらは全て、エアー・プロダクツ（Air Products）社から市販されている）又はエーアンドシー・カタリスト（A&C Catalyst）社から L C - 6 5 という商品名で販売されているイミダゾール及びイソシアネートのアダクトが、特に望ましい硬化時間をもたらすことができるということが判明した。

【 0 0 2 8 】

また、上記において示唆したように、膨張可能材料は、膨張可能材料の活性化に先立って膨張可能材料を少なくとも部分的に硬化させる硬化剤を含むよう調合されるのが良い。好ましくは、部分的硬化は単独で、又は、膨張可能材料の他の特性又は成分と組み合わせられた状態で、膨張可能材料に十分な自立性を与え、活性化及び（又は）発泡中、膨張可能材料がその形状をそれほど失わないで体膨張するだけになる。

【 0 0 2 9 】

一実施形態では、膨張可能材料は、第 1 の硬化剤及びオプションとしての第 1 の硬化剤用促進剤を含み、更に、第 2 の硬化剤及びオプションとして第 2 の硬化剤用促進剤を含み、これらは全て好ましくは潜伏性である。第 1 の硬化剤及び（又は）促進剤は、代表的には、膨張可能材料又はこれによって作られた部品に望ましい自立性を与えるのを少なくとも助けるために膨張可能材料の処理（例えば、混合、成形又はこれらの組合せ）の間、膨張可能材料を部分的に硬化させるよう設計されている。この場合、第 2 の硬化剤及び（又は）促進剤は、代表的には潜伏性であり、これらは、例えば熱、水分等の条件にさらされると膨張可能材料を硬化させるようになっている。

【 0 0 3 0 】

この実施形態の好ましい一例では、第 2 の硬化剤及び（又は）促進剤は、これらのうちの一方又は両方が第 2 の又は活性化温度又は温度範囲において膨張可能な材料のポリマー材料を硬化させるよう潜伏性である。しかしながら、第 1 の硬化剤及び（又は）促進剤も又潜伏性であるが、これらのうちのいずれか一方又は両方は、第 2 の又は活性化温度よりも低い第 1 の高い温度にさらされると、膨張可能な材料を部分的に硬化させる。

【 0 0 3 1 】

第 1 の温度及び部分的硬化は、代表的には、材料の混合、又は付形の両方の間に施されることになる。例えば、第 1 の温度及び部分的硬化を膨張可能材料の成分を混合すると共にダイを通して膨張可能材料を特定の形状に押し出し成形している押し出し機内で実現可能である。別の例として、第 1 の温度及び部分的硬化は、膨張可能な材料の成分を付形し、オプションとして混合する成形機（例えば、射出成形機、吹込み成形機、圧縮成形機）内で達成できる。かかる実施形態の第 1 の硬化剤は、その化学的組成に起因して特定の硬化熱を有する硬化剤であっても良く、或いは、処理条件で壊れる（例えば、溶融し又は破断する）材料、例えば熱可塑性樹脂内に封入された低温硬化剤であっても良い。

【 0 0 3 2 】

一実施形態では、ミキサー又は押し出し機（例えば、二軸スクリュウ押し出し機）は膨張可能な材料を射出成形ユニットに供給するのが良いことが想定される。押し出し機は、射出成形ユニットへの直接的な供給を行っても良く又はリザーバへの供給を行い、このリザーバは射出成形ユニットへの供給を行っても良い。かかる実施形態では、部分硬化又は架橋は、押し出し機内、リザーバ内、射出成形ユニット内又はこれらの組合せの中で起こることができる。

【 0 0 3 3 】

次に、第 2 の又は活性化温度及びその後の完全硬化は、膨張可能材料を付着された製品の処理中に達成される温度状態にあるのが良い。例えば、自動車業界では、e コート及び塗料オープンは、活性化温度をもたらすことができる。代表的には、膨張可能材料は、以下に詳細に説明するように、追加的に膨張すると共に活性化温度で硬化することが望まし

10

20

30

40

50

い。

【0034】

この実施形態では、部分的硬化は、種々の技術で達成できる。例えば、第1の硬化剤及び(又は)促進剤を亜化学当量で膨張可能な材料及び添加してポリマー材料が実際に第1の硬化剤及び(又は)促進剤と反応する部位よりも実質的に多くの反応部位をもたらすようにするのが良い。第1の硬化剤及び(又は)促進剤の好ましい亜化学当量により、代表的には、ポリマー材料によってもたらされる利用可能な有効反応部位の60%以下、40%以下、又は30%以下、25%以下、それどころか15%以下の反応が生じる。変形例として、例えば多種多様なポリマー材料が提供され、第1の硬化剤及び(又は)促進剤がポリマー材料のうちの1つ又はサブセットとのみ反応する場合、ポリマー材料の所与の割合についてのみ反応性である第1の硬化剤及び(又は)促進剤を提供することにより部分的硬化を行っても良い。かかる実施形態では、第1の硬化剤及び(又は)促進剤は、代表的には、ポリマー材料の60重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、それどころか15重量%以下と反応性である。一般的に言って、少ない量の部分硬化は、大きな膨張及び良好な付着を可能にし、多量の部分硬化は、自立性を高める場合が多い。

10

【0035】

別の実施形態では、第1の成分と第2の成分の混合時に部分的に硬化する2成分系を用いて膨張可能材料を形成しても良い。かかる実施形態では、第1の成分は、代表的には、第1の硬化剤、第1の硬化剤用促進剤又はこれら両方を含み、第2のコンポーネントは、第1のコンポーネントと第2のコンポーネントの混合時に硬化剤及び(又は)促進剤により硬化される(例えば、架橋される)1種類又は2種類以上のポリマー材料を含む。かかる混合は、代表的には、140 又は150 以下の温度(例えば、約10 ~ 約120)で起こることになる。

20

【0036】

先の実施形態と同様、好ましくは、部分的硬化は単独で、又は、膨張可能材料の他の特性又は成分と組み合わせさせた状態で、膨張可能材料に十分な自立性を与え、活性化及び(又は)発泡中、膨張可能材料がその形状をそれほど失わないで体膨張するだけになる。

【0037】

また、先の実施形態の場合と同様、部分的硬化は、種々の技術で達成できる。例えば、第1の硬化剤及び(又は)促進剤は、ポリマー材料が実際に第1の硬化剤及び(又は)促進剤と反応する部位よりも実質的に多くの反応部位をもたらすよう第1の成分と第2の成分の混合時、膨張可能材料中に亜化学当量で存在するのが良い。第1の硬化剤及び(又は)促進剤の好ましい亜化学当量により、代表的には、ポリマー材料によってもたらされる利用可能な有効反応部位の60%以下、40%以下、又は30%以下、25%以下、それどころか15%以下の反応が生じる。変形例として、例えば多種多様なポリマー材料が提供され、第1の硬化剤及び(又は)促進剤がポリマー材料のうちの1つ又はサブセットとのみ反応する場合、ポリマー材料の所与の割合に関してのみ反応性である第1の硬化剤及び(又は)促進剤を提供することにより部分的硬化を行っても良い。かかる実施形態では、第1の硬化剤及び(又は)促進剤は、代表的には、ポリマー材料の重量で60重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、それどころか重量15%以下と反応することができる。

30

40

【0038】

膨張可能材料の他の成分(即ち、追加のポリマー材料、充填材、他の添加剤、発泡剤及び(又は)促進剤等)は、2成分系の第1又は第2の成分の一部であっても良く又は別々に添加されても良い。代表的には、他の追加の成分は、第1のコンポーネントと第2のコンポーネントとのほど良い完全混合を可能にする仕方ではコンポーネント相互間で分けられることになる。一般に、これは、膨張可能材料を実質的に均質にするのを助ける。

【0039】

2成分系により形成される膨張可能材料を本明細書において説明した技術(例えば、ダ

50

イを用いる押出し、射出成形等)のうちの任意のものに従って成形することができる。しかしながら、好ましい一実施形態によれば、第1のコンポーネントと第2のコンポーネントは両方共、提供され、膨張可能材料が混合されると共に(或いは)部分的に硬化しているときに膨張可能材料を成形する1つ又は2つ以上のキャビティを備えたダイ内で混合される。したがって、高圧又は低圧注型又は反応性射出成形により2成分材料を成形できることが想定される。

【0040】

一般に、本明細書において説明した硬化剤及び(又は)硬化剤用促進剤のどれも膨張可能材料の第1及び第2の硬化剤として使用でき、用いられる硬化剤又は促進剤は、代表的には、部分的硬化の所望の条件及び活性化の所望の条件で決まることが想定される。しかしながら、第1の硬化剤の場合、アミン、例えばヒンダードアミン(例えば、立体的に封鎖されたアミンが特に有用であり、これは、エア・プロダクツ・インコーポレイテッド(Air Products, Inc.)からANCAMINE 2337又は2014という商品名で販売されている改質ポリアミン(例えば、環式アミン)であるのが良いことが判明した。硬化剤も又、化学的にブロックされ又は封鎖されるのが良い。他の望ましい第1の硬化剤は、膨張可能材料の混合温度、形成温度及び(又は)成形(例えば、押出し、成形等)温度においてポリマー材料を硬化させる硬化剤である。かくして、代表的には30 以上であるが、場合によってはこれよりも低い温度、より代表的には50 以上、更により好ましくは70 以上の温度及び(又は)150 以下の温度、より代表的には120 以下の温度、更により代表的には100 以下の温度でポリマー材料を硬化させる硬化剤が用いられる。また、第1又は第2の硬化剤は、第1の又は第2の硬化を可能にするよう本明細書において記載した所望の温度又は例えば圧力のような条件に基づいて壊れる(例えば、溶融し又は破断する)例えば熱可塑性樹脂のような材料中に封入された周囲温度又は高温硬化剤であっても良いことが想定される。

10

20

【0041】

イソシアネート反応系(例えば、ポリウレタン又はポリオール系)は、2成分系(即ち、混合時に反応する第1の硬化剤及び例えば熱のような条件への暴露時に反応する第2の硬化剤)として設計されても良く、或いは、第1及び第2の潜伏性硬化剤(即ち、例えば第1の温度及び第2のこれよりも高い温度のような1つ又は2つ以上の条件に暴露されると反応する第1の硬化剤及び第2の硬化剤)を有しても良い。代表的には、潜伏性硬化剤は、或る仕方でブロックされる。

30

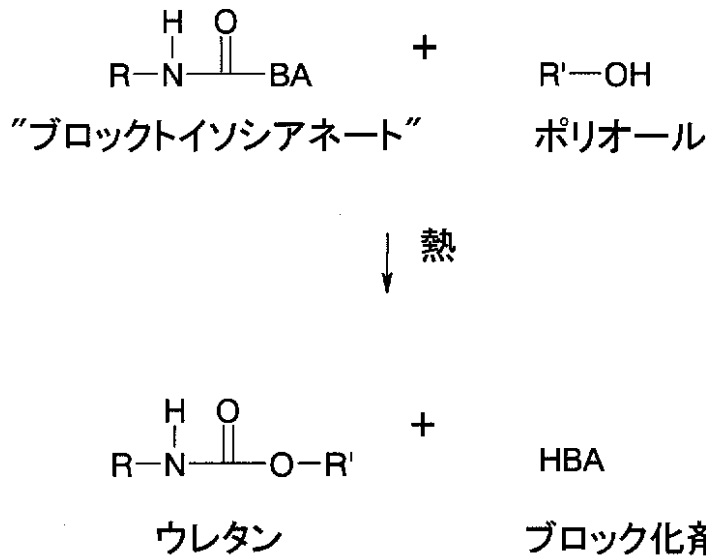
【0042】

好ましくは、イソシアネートは、イソシアネート成分、活性化可能材料又はこれら両方には実質的に自由未反応(NCO)が無いようにブロック化されるが、そのことが必要であるというわけではない。例えば、上述のイソシアネートのうちの1つを反応させるとブロックイソシアネート(例えば、不活性アダクト)、例えばウレタン、ウレア、アロホネートビウレット(alophonate biuret)等を生じさせることができ、かかるブロックイソシアネートは、高温では、上述のイソシアネート反応性成分とエステル交換反応を生じてポリウレタンを形成することができ、このポリウレタンは、添加剤、フォーム、これらの組合せ等であるのが良い。熱を加えた状態でのブロックイソシアネートとポリオールの1つの反応の例が、以下の反応式Iに記載されている。

40

【0043】

【化1】



10

反応式1

20

【0044】

代表的には、イソシアネートは、これらが比較的低い温度（例えば、約80以下、より代表的には約60以下、更により代表的には約40以下の温度）では膨張可能な材料中でイソシアネート反応性化合物とは反応しないようにブロック化される。しかしながら、ブロックイソシアネートは、代表的には、比較的高い温度（例えば、約100以上、より代表的には約120以上、更により代表的には約160以上の温度）では、脱ブロック化状態になる。ブロックイソシアネートをブロック化しないようにするため、膨張可能な材料は、代表的には、少なくとも約10分間以下、より代表的には少なくとも約20分間（例えば、約30分間）以下、更により代表的には少なくとも約45分間（例えば、約60分間）以下の間高温にさらされるべきである。

30

【0045】

脱ブロック化の所望の温度に応じて種々の化合物を用いてイソシアネートをブロック化することができる。約100～約120の脱ブロック化温度が望ましい場合、ピラゾール、例えば3,5ジメチルピラゾールをブロック化剤として用いるのが良い。約140～約200の脱ブロック化温度が望ましい場合、ケトキシム、例えばメチルエチルケトキシムをブロック化剤として用いるのが良い。約80～約100の脱ブロック化温度が望ましい場合、酸エステル、例えばマロン酸エステルをブロック化剤として用いるのが良い。好ましい一実施形態では、ブロック化剤、例えばカプロラクタム、アルキル化フェノール又はこれら両方を用いて約150～約170の脱ブロック化温度を提供する。ブロック化剤としてイソプロピルアルコールも又使用できる。一般に、本発明の活性化可能な材料は、本明細書において説明したイソシアネートの任意のものを含むことができ、イソシアネートは、選択したイソシアネートをブロック化するのに適した上述のブロック化剤のうちの任意のものでブロック化できることが想定されている。

40

【0046】

例示のブロックイソシアネートとしては、1種類又は2種類以上のアルキル化フェノールでブロック化され、オプションとして可塑剤を含む無溶剤TDI-プレポリマーが挙げられるが、これには限定されない。約160よりも高い脱ブロック化温度を有するかかるイソシアネートの例は、英国2SLランカシャーBB5アクリントン所在のボックスエンデッド・ケミカルズ・リミテッド（Baxended Chemicals Ltd.）から商品名TRIXENE BI 7772又はTRIXENE BI 7779で販売されている。別の例示のブロックイソシアネートは

50

、レイン・ケミー・コーポレーション (Rhein Chemie Corporation) から商品名 DESMODUR TT 44 C で販売されている無溶剤粉末二量体 2, 4 - トルエンジイソシアネートである。さらに別の例示としてのブロックイソシアネートは、独国レベルクーゼン 5 1 3 6 8 所在のバイヤー・エーゲー (Bayer AG) から商品名 DESMODUR N-3400 で販売されている無溶剤 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート二量体 / 三量体である。

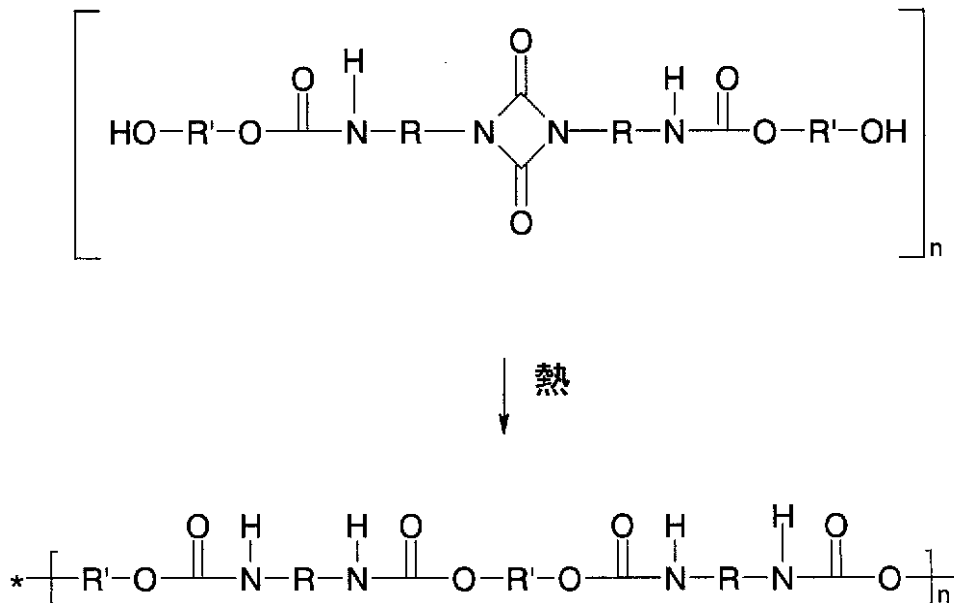
【 0 0 4 7 】

他の例示のブロックイソシアネートとしては、オキシム (例えば、2 - ブタノンオキシム) でブロック化されたイソシアネート系プレポリマーが挙げられる。かかるイソシアネートは、商品名 P-1 ISONATE 50 OP MDI/PPG 2000 又は P-2 ISONATE 50 OP MDI/Tone 024 0 で販売されている。別の例示のブロックイソシアネートは、イソプロピルアルコール (IPDI / IPA) でブロック化されたイソホロンジイソシアネートである。

特定の一実施形態では、膨張可能な材料は、ブロックイソシアネート及びイソシアネート反応性化合物を含む単一の化合物を含むのが良いことが想定される。一例として、膨張可能材料は、ポリオールとしても分類可能なブロックイソシアネートを含み又は実質的に全体がこれで形成されたものであるのが良い。かかるブロックイソシアネートの一例は、ヒドロキシル機能性ウレトジオンであり、これは、好ましくは、自由 NCO 基を含まない。以下の反応式 I I は、代表的には 150 よりも高い温度への暴露によりポリウレタンに変えられる 1 つのかかる 1 つのイソシアネートを示している。

【 0 0 4 8 】

【 化 2 】



反応式 2

【 0 0 4 9 】

活性化可能材料を熱により活性化させる場合、活性化のための熱を種々の源、例えばマイクロ波エネルギー、イオン化放射線、オープン、熱電装置、電気エネルギー、化学反応、これらの組合せ等から供給するのが良い。好ましい実施形態では、膨張可能材料を製品と一緒に処理し、製品を作るために用いられる固有の処理又は組み立てステップは、熱をもたらすことになる。例えば、拡張可能材料を自動車の構造体に (例えば、以下に詳細に説明する技術に従って) 付着させるのが良く、そして被覆 (例えば、e - 被覆) 又は塗装作業、例えば e コートオープンベーク、プライマオープンベーク、塗料オープンベーク、これらの組合せ等により活性化するのが良い。自動車組み立て車体工場内オープン、e - コートオープン、塗料オープン等で見受けられる例示の温度は、約 148 . 89 ~ 約 2

04.44 (300 °F ~ 400 °F)である場合がある。

【0050】

活性化可能材料を部分的に硬化するにせよそうしないにせよいずれにせよ、活性化可能材料は、活性化可能材料がその硬化期間中、自立性のままでいるのに十分迅速に硬化するよう設計されたポリマー/硬化剤の組合せを有するのが良い。一例として、熱可塑性エポキシ又はポリ(ヒドロキシエーテル)又はポリエーテルアミンをイソシアネート(例えば、MDI、TDI等)で硬化させる。かかる迅速な硬化系の追加の潜在的なポリマーが、米国特許第5,275,853号明細書、同第5,164,472号明細書、同第5,464,942号明細書、同第5,401,814号明細書、同第5,834,078号明細書、同第5,962,093号明細書、同第6,589,621号明細書及び同第6,180,715号明細書に開示されており、これら米国特許を参照により引用し、全ての目的に関しこれらの記載内容を本明細書の一部とする。好ましくは、用いられるポリマーは、比較的高い分子量を有する。これら硬化系の硬化時間は、好ましくは、硬化の開始から実質的に完全な硬化まで、本明細書において上述した硬化時間と同一である。

10

【0051】

発泡剤及び促進剤

1種類又は2種類以上の発泡剤を膨張可能材料に添加して所望ならば膨張可能材料内に連続気泡及び(又は)独立気泡構造体を形成する不活性ガスを生じさせるのが良い。このようにすると、膨張可能材料から作られた製品の密度を低くすることができる。加うるに、膨張可能材料の膨張は、密封性、基板湿潤性、基板への付着性、防音、これらの組合せ等を向上させるのに役立つ。

20

【0052】

発泡剤は、1つ又は2つ以上の窒素含有基、例えばアミド、アミン等を含むのが良い。適当な発泡剤の例としては、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4,4_i-オキシ-ビス-(ベンゼンスルホニルヒドラジド)(OBSh)、トリヒドラジノトリアジン及びN,N_i-ジメチル-N,N_i-ジニトロソテレフタルアミドが挙げられる。

【0053】

幾つかの好ましい発泡剤は、クロムプトン・インコーポレイテッド(Crompton, Inc.)から商品名CELOGEN(商標登録)OT及びCELOGEN(商標登録)AZで販売されているヒドロラジド又はアゾジカルボンアミドである。好ましい物理的発泡剤は、アクゾ・ノーベル(Akzo Nobel)社から商品名EXPANCELで販売されている熱可塑性樹脂内封入溶剤である。

30

発泡剤の促進剤も又、膨張可能材料中に混入するのが良い。種々の促進剤を用いて発泡剤が不活性ガスを形成する速度を増大させるのが良い。好ましい1つの発泡剤用促進剤は、金属塩又は酸化物、例えば金属酸化物、例えば酸化亜鉛である。他の好ましい促進剤としては、改質又は非改質チアゾール又はイミダゾール、ウレア等が挙げられる。

【0054】

発泡剤及び発泡剤用促進剤の量は、所望の気泡構造の種類、膨張可能な材料の所望の膨張量、所望の膨張速度等に応じて膨張可能材料内で幅広く様々な量であって良い。膨張可能材料中の発泡剤及び発泡剤用促進剤の量に関する例示の範囲は、約0.1重量%~約5又は10重量%、好ましくは膨張可能材料中に重量百分率の数分の一である。

40

【0055】

一実施形態では、本発明は、発泡剤の省略を想定している。かくして、材料は、膨張可能材料ではないという可能性がある。好ましくは、本発明の調合物は、熱活性化される。しかしながら、他の手段、例えば水分、放射線等による活性化を実現するために他の作用剤を用いることができる。

【0056】

充填材

膨張可能材料は、1種類又は2種類以上の充填材を更に含むのが良く、かかる充填材としては、粒状物質(例えば、粉末)、ビード、微小球等が挙げられるが、これらには限定

50

されない。好ましくは、充填材は、膨張可能材料中に存在する他の成分と一般的には反応を起こさない比較的低密度材料を含む。

【 0 0 5 7 】

充填材の例としては、シリカ、珪藻土、ガラス、粘土、タルク、顔料、着色剤、ガラスビード又は泡、ガラス、炭素セラミック繊維、酸化防止剤等が挙げられる。充填材として使用できる粘土としては、か焼 (calcinate) できるカオリナイト、イライト、クロリテム (chloritem)、スメシタイト (smectite) 又はセピオライト (sepiolite) 群に由来する粘土が挙げられる。適当な充填材の例としては、タルク、パーミキュライト、パイロフィライト、ソーコナイト (sauconite)、サポナイト、ノントロナイト、モントモリロナイト、又はこれらの混合物が挙げられるが、これらには限定されない。粘土は、微量の他の成分、例えばカーボネート、長石、マイカ及び石英を更に含むのが良い。充填材は、アンモニウム塩化物、例えばジメチルアンモニウムクロリド及びジメチルベンジルアンモニウムクロリドを更に含むのが良い。酸化チタンも又使用できる可能性がある。

10

【 0 0 5 8 】

好ましい一実施形態では、1種類又は2種類以上の鉱物又は石型の充填材、例えば炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム等を充填材として使用することができる。別の好ましい実施形態では、珪酸塩鉱物、例えばマイカを充填材として使用することができる。充填材の通常の機能の実行に加えて、珪酸塩鉱物及びマイカは、特に、硬化後の膨張可能材料の耐衝撃性を向上させることが判明した。

【 0 0 5 9 】

膨張可能材料中の充填材は、用いられる場合、膨張可能材料の10重量%~90重量%であるのが良い。幾つかの実施形態によれば、膨張可能材料は、約0.001重量%~約30重量%、より好ましくは約10重量%~約20重量%の粘土又はこれに類似した充填材を含むのが良い。粉末状(例えば、平均粒子直径が約0.01~約50ミクロン、より好ましくは約1~25ミクロン)鉱物型充填材は、膨張可能材料の重量で約5重量%~約70重量%、より好ましくは約10重量%~約20重量%、更により好ましくは約13重量%占めるのが良い。

20

【 0 0 6 0 】

膨張可能材料の充填材又は他のコンポーネントのうちの1つは、材料の流れ及び(又は)例えば引張強度、圧縮強度又は剪断強度のような物性を制御するのに助けるためにチキソトロープであるのが良いことが想定される。

30

チキソトロープであっても良く又はそうでなくても良い或る特定の充填材は、自立性を膨張可能材料に与えるのを助けることができる。かかる充填材の好ましい例としては、ガラス、炭素繊維、グラファイト、天然繊維、裁断又は連続ガラス、セラミック、アラミド又は炭素繊維等が挙げられるが、これらには限定されない。

【 0 0 6 1 】

自立性をもたらすことができる他の好ましい充填材は、ウォラストナイト(例えば、アスペクト比が3:1~20:1の針状構造を持つケイ酸カルシウム)、アラミドパルプ等が挙げられる。適当な充填材の更に別の例としては、タルク、パーミキュライト、パイロフィライト、ソーコナイト、サポナイト、ノントロナイト、モントモリロナイト、又はこれらの混合物が挙げられるが、これらには限定されない。粘土は、微量の他の成分、例えばカーボネート、長石、マイカ及び石英を更に含むのが良い。充填材は、アンモニウム塩化物、例えばジメチルアンモニウムクロリド及びジメチルベンジルアンモニウムクロリドを更に含むのが良い。酸化チタンも又使用できる可能性がある。所望の流動学的特性をもたらすことができる粘土又は鉱物充填材としては、サザン・クレイ・プロダクツ (Southern Clay Products) から商品名GARAMITEで販売されている有機改質鉱物のブレンドが挙げられる。

40

【 0 0 6 2 】

他の添加剤

他の添加剤、作用剤又は性能改質剤も又所望に応じて膨張可能材料に含まれるのが良く

50

、かかる物質としては、耐UV性剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、熱安定化剤、UV開始剤、着色剤、処理助剤、潤滑剤、補強材（例えば、細断又は連続ガラス、セラミック、アラミド又は炭素繊維等）が挙げられるが、これらには限定されない。一例として、膨張可能材料は、水分掃去剤、例えば金属酸化物（例えば、酸化カルシウム）を含むのが良い。

【0063】

活性化可能材料の適当な配合物の例が、以下の表I、表II、表IIIに記載されている。

【0064】

【表 1】

成分	重量パーセント(配合A)	重量パーセント(配合B)
CTBN/エポキシアダクト	14.13	
強化TPER		9.52
ポリアミドアロイ	14.13	15.87
液体エポキシ樹脂/ アラミド繊維(50:50)		2.22
アラミドパルプ (Kevlar又はTwaron)	1.41	
固体エポキシ樹脂 (500-580EEW)	9.04	
固体エポキシ樹脂 (575-685EEW)	14.13	
固体エポキシ樹脂 (875-955EEW)(タイプ4)	8.48	40.63
エポキシ/エラストマーアダクト	5.65	
再生ゴム(微粉末)	2.83	
炭酸カルシウム	8.48	21.28
ガラス球体 (中空、中実又は両方)	8.48	2.73
ウォラストナイト	8.49	3.81
粉末化ジシアンジアミド	1.81	1.4
硬化剤及び(又は)促進剤 (改質脂肪族アミン)	0.85	0.63
潜伏性硬化剤及び(又は) 促進剤(脂肪族アミン)	0.17	
発泡剤用促進剤(ウレア)	0.62	0.51
発泡剤(OBSH)		
発泡剤 (アゾジカルボンアミド)	1.13	1.27
顔料	0.17	0.13
	100.00	100.00

【0065】

上記のように、膨張可能材料の例示の配合物が記載されている。これらは、単なる例示に過ぎないので、種々の成分又は性質(例えば、EEW)の重量パーセントは、±50%以上又は±30%若しくは±10%のばらつきの場合があること想定される。例えば、50±10%の値は、45~55である。さらに、成分を配合物に追加し又はこれから除い

10

20

30

40

50

ても良い。

【 0 0 6 6 】

性質

一般に、本発明の膨張可能又は活性化可能材料は、活性化前、活性化中、又は活性化後のいずれかに或る特定の性質を有することが望ましいが、かかる性質は、別段の指定がなければ必要であるというわけではない。さらに、以下の範囲よりも高い又は低い値は、別段の指定がなければ、本発明の範囲内に含まれる。さらに、A S T M規格に従って性質を判定することができる。

【 0 0 6 7 】

完全硬化に先立って、活性化可能又は膨張可能材料は、代表的には、 0.2 g/cc 以上、より代表的には 0.6 g/cc 以上、更により代表的には 0.9 g/cc 以上、又代表的には 4.0 g/cc 未満、より代表的には 2.0 g/cc 未満、更に場合によっては 1.3 g/cc 未満の密度を有する。完全硬化に先立って、活性化可能又は膨張可能材料は、代表的には、 100 で 200 l/秒 、 1000 Pa° 秒以上、より代表的には 1900 Pa° 秒以上、更により代表的には 2800 Pa° 秒以上、又、代表的には 5000 Pa° 秒未満、より代表的には 3900 Pa° 秒未満、更により代表的には 3000 Pa° 秒未満の粘度を有する。完全硬化に先立って、活性化可能又は膨張可能材料は、代表的には、 100 で 400 l/秒 、 800 Pa° 秒以上、より代表的には 1500 Pa° 秒以上、更により代表的には 2000 Pa° 秒以上、又、代表的には 3500 Pa° 秒未満、より代表的には 2800 Pa° 秒未満、更により代表的には 2200 Pa° 秒未満の粘度を有する。完全硬化に先立って、活性化可能又は膨張可能材料は、代表的には、 100 で 600 l/秒 、 500 Pa° 秒以上、より代表的には 1100 Pa° 秒以上、更により代表的には 1600 Pa° 秒以上、又、代表的には 3200 Pa° 秒未満、より代表的には 2400 Pa° 秒未満、更により代表的には 1800 Pa° 秒未満の粘度を有する。完全硬化に先立って、活性化可能又は膨張可能材料は、代表的には、 120 で 200 l/秒 、 100 Pa° 秒以上、より代表的には 500 Pa° 秒以上、更により代表的には 850 Pa° 秒以上、又、代表的には 2000 Pa° 秒未満、より代表的には 1400 Pa° 秒未満、更により代表的には 1000 Pa° 秒未満の粘度を有する。完全硬化に先立って、活性化可能又は膨張可能材料は、代表的には、 120 で 400 l/秒 、 70 Pa° 秒以上、より代表的には 400 Pa° 秒以上、更により代表的には 650 Pa° 秒以上、又、代表的には 1600 Pa° 秒未満、より代表的には 1000 Pa° 秒未満、更により代表的には 760 Pa° 秒未満の粘度を有する。完全硬化に先立って、活性化可能又は膨張可能材料は、代表的には、 120 で 600 l/秒 、 50 Pa° 秒以上、より代表的には 300 Pa° 秒以上、更により代表的には 500 Pa° 秒以上、又、代表的には 1300 Pa° 秒未満、より代表的には 900 Pa° 秒未満、更により代表的には 700 Pa° 秒未満の粘度を有する。

【 0 0 6 8 】

完全硬化後、活性化可能又は膨張可能材料は、代表的には、 0.08 g/cc 以上、より代表的には 0.20 g/cc 以上、更により代表的には 0.40 g/cc 以上、又代表的には 2.0 g/cc 未満、より代表的には 1.0 g/cc 未満、更に場合によっては 0.6 g/cc 未満の密度を有する。膨張可能材料は、代表的には、その元の非膨張状態の体積の少なくとも 101% 、より代表的には少なくとも 130% 、更により代表的には 190% 、又代表的には 1000% 未満、より代表的には 500% 未満、更により代表的には 125% 未満の体積まで膨張する。完全硬化後、活性化可能材料又は膨張可能材料は、好ましくは、 50 psi 以上、代表的には 150 psi 以上、更により代表的には 300 psi 以上、又、代表的には 3000 psi 未満、より代表的には 1400 psi 未満、更により代表的には 800 psi 未満の重ね剪断強さを示す。完全硬化後、活性化可能材料又は膨張可能材料は、代表的には 50 MPa 以上、より代表的には 120 MPa 以上、更により代表的には 200 MPa 以上、又、代表的には 3000 MPa 未満、より代表的には 1300 MPa 未満、更により代表的には 800 MPa 未満の弾性率を示す。さらに、完全硬化後、活性化可能材料又は膨張可能材料は、代表的には 0.2 MPa 以上、より

10

20

30

40

50

代表的には1.0MPa以上、更により代表的には2MPa以上、又、代表的には200MPa未満、より代表的には70MPa未満、更により代表的には20MPa未満のピーク応力を示す。完全硬化後、活性化可能材料又は膨張可能材料は又、代表的には0.01%以上、より代表的には0.4%以上、更により代表的には1%以上、又、代表的には70%未満、より代表的には20%未満、更により代表的には7%未満の伸び率を示す。

【0069】

膨張可能材料は、ほぼ室温(23)では、本明細書において提供された配合物によれば、実質的に不粘着性であると共に(或いは)触れてみて乾燥状態であるのが良い。膨張可能材料は又、種々の度合いの粘着性を有しても良いが、実質的に不粘着性の材料が、取り扱いを容易にする上で有利である。

10

【0070】

混合及び成形

示唆したように、種々の形式の混合及び成形技術を膨張可能材料の形成及び成形のために利用することができる。例としては、押出し、回分混合、成形(圧縮成形、射出成形、吹き込み成形)等が挙げられる。一実施形態によれば、膨張可能材料の成分を別々に、一緒に又は材料のサブセットとして押出機に提供してこの中で混合する。かかる実施形態では、膨張可能材料は、材料の混合及び(又は)混合熱に起因して押出機内で部分的に硬化することができる。次に、この材料を押出機ダイ又はオリフィスにより成形し、次に所望の形状に切断するのが良い。しかる後、膨張可能材料を混合すると共に押し出してペレットの状態に切断し、膨張可能材料を射出成形機に供給して更に成形すると共に好ましくは部分的に硬化させても良い。当然のことながら、膨張可能材料は、他のやり方によっても(例えば、成分液体等として)成形機に提供できる。

20

【0071】

また、膨張可能材料をこれが膨張可能材料と一体に形成される1つ又は2つ以上の締結具を有するよう形成し又は成形しても良く、或いは、1つ又は2つ以上の締結具を、成形可能材料を部品として成形する前又は後に膨張可能材料に取り付けても良いことが想定される。有利には、かかる締結具は、成形された膨張可能部品を製品に対して位置決めするのを助けることができる。

【0072】

一般に、本発明に従って形成された部品は、代表的には、実質的に全体が膨張可能材料で作られ、かかる部品を支持体、例えば成形キャリアを用いないで製品の構造体に付着させることができるが、別段の指定がなければそのことが必要なわけではない。代表的には、本発明の部品は、製品の構造体への部品の付着時に膨張可能材料の重量で少なくとも50%、代表的には少なくとも70%、より代表的には少なくとも80%、90%、それどころか少なくとも95%又は99.5%である。

30

【0073】

図1を参照すると、本発明の特徴に従って膨張可能な材料で形成された部品10が示されている。理解できるように、部品10は、製品(例えば、輸送手段又は自動車)の構造体12(例えば、ピラー、フレーム部材、本体部材等)に取り付けられている。膨張可能な部品10は、部品10の長さに沿って第1の端部20から第2の端部22まで実質的に連続的に中実且つ均質なものとして示されている。部品10は又、部品20の長さに沿って部分的に又は実質的に全体にわたって延びる1つ又は2つ以上の傾斜した壁30を有するものとして示されている。部品10は、全体として円錐形又は切頭円錐形であるが、多種多様な形態、例えば円筒形、立方体、ピラミッド形、非幾何学的形状等の形であっても良い。代表的には、部品10は、部品10が挿入されるべき構造体12のキャビティ34に実質的に一致した形状を有するが、そのことが必要であるというわけではない。

40

【0074】

構造体12への膨張可能部品10の組み付けは、一般に、部品10を構造体に隣接して配置するステップを含むが、より好ましくは、部品を構造体12のキャビティ34内に挿入するステップを含む。図示のように、部品10は、少なくとも1つ(例えば、1つ、2

50

つ、3つ又は4つ以上)の締結具38を有し、かかる締結具は、部品10を構造体12に少なくとも一時的に取り付けるのを助けることができる。かかる締結具38を膨張可能材料の部品10の残部と一体形成しても良い。例えば、成形機のダイは、締結具38を形成するのが良い。変形例として、締結具38を別の材料、例えば金属又は熱可塑性樹脂で形成し、これを種々の技術の使用により部品10の膨張可能材料に連結しても良い。一例として、膨張可能材料を締結具38の一部分の周りに成形して(例えば、インサート成形して)締結具38が部品10の膨張可能材料に取り付けられるようにしても良い。構造体12への部品10の組み付け時、締結具38を製品の構造体12の開口部(例えば、キャビティ、貫通穴等)内に締まり嵌め状態で配置して膨張可能部品10が構造体12に対して所定の場所に(例えば、キャビティ34内に)配置されるようにするのが良い。

10

【0075】

構造体12への膨張可能部品10の組み付け後、代表的には、部品10を活性化させてこれが膨張(例えば、発泡)すると共に硬化(例えば、熱硬化)するようにする。活性化は、代表的には、例えば圧力、水分、放射線等の条件への暴露によって行われる。好ましくは、膨張可能部品10は、熱への暴露時、特に自動車用のeコート又は塗料オープン内に見受けられる場合の多い温度への暴露時に、活性化する。本発明の部品10は、部品の目的及び調合及び(又は)部品の材料に応じて多種多様な程度にわたって体膨張することができる。補強目的の場合、代表的には、部品の膨張可能材料は、その元の非膨張状態の体積に対して少なくとも102%、より代表的には115%、更により代表的には140%の体積まで膨張することが好ましく、又、代表的には、部品の膨張可能材料は、その元の非膨張状態の体積に対して1000%未満、より代表的には500%未満、更により代表的には300%未満の体積まで膨張することが好ましい。

20

【0076】

活性時、部品10は、代表的には、膨張して構造体12の壁、代表的には構造体12のキャビティ34を画定する壁に接触し、これを湿潤させ、そしてこれにくっつく。図1の実施形態では、部品は、代表的には、キャビティ34の長さに沿ってキャビティ34の断面を実質的に完全に満たすことになるが、そのことが必要であるというわけではない。部品10は、活性化後、密封、阻流、減衰又は他の性質を構造体12にもたらしすることができる。好ましくは、部品は、実質的な補強を構造体12にもたらし。

【0077】

図2を参照すると、本発明の特徴に従って膨張可能な材料で形成された別の部品50が示されている。理解できるように、部品50は、製品(例えば、輸送手段又は自動車)の構造体52(例えば、ピラー、フレーム部材、本体部材等)に取り付けられている。

30

【0078】

膨張可能部品50は、全体として骨組み状であり又はその長さに沿って骨組み状であるものとして示されている。本明細書においてのみ「骨組み状」という用語を定義するため、交差領域という用語は、膨張可能材料と交差する断面平面の領域を意味し、「中間領域」という用語は、膨張可能材料と交差せず、交差領域の部分相互間に位置する断面平面の領域を意味している。一例として、断面平面は、図2Bに示されており、この断面平面は、交差領域56及び中間領域58を示している。かくして、成形部品は、部品を通る又は部品の長さに沿って延びる軸線に対して垂直な全断面積の少なくとも70%に関し、交差領域が断面に関して中間領域の300%未満、150%未満、110%未満又は75%未満、50%未満、又はそれどころか35%未満である場合に性質上、骨組み状である。

40

【0079】

当然のことながら、骨組み状部品は、膨張すると、中間領域の量を減少させる一方で、依然として、その元の非膨張状態の形状を実質的に維持すると考えられる。膨張後交差領域は、断面に関する中間領域の代表的には500%未満、350%、210%未満又は175%未満、80%未満、又はそれどころか55%未満である。また、骨組み状部品は、膨張すると構造体の一部分を実質的に埋めて中間領域を殆ど残さず又は全く残さないようにすることができるということが想定される。

50

【 0 0 8 0 】

部品 5 0 は又、部品 5 0 の長さに沿って部分的に又は実質的に全体にわたって延びる 1 つ又は 2 つ以上の傾斜壁 7 0 を有するものとして示されている。部品 5 0 は、多種多様な形態、例えば円筒形、立方体、ピラミッド形、非幾何学的形状等の形であっても良い。代表的には、部品 5 0 は、部品 5 0 が挿入されるべき構造体 5 2 のキャビティ 7 4 に実質的に一致した形状を有するが、そのことが必要であるというわけではない。

【 0 0 8 1 】

構造体 5 2 への膨張可能部品 5 0 の組み付けは、一般に、部品 5 0 を構造体に隣接して配置するステップを含むが、より好ましくは、部品を構造体 5 2 のキャビティ 7 4 内に挿入するステップを含む。部品 5 0 は、少なくとも 1 つ（例えば、1 つ、2 つ、3 つ又は 4 つ以上）の締結具を有し、かかる締結具は、部品 5 0 を構造体 5 2、例えば、部品を構造体 5 2 に対して所定の場所に（例えば、キャビティ 7 4 内に）位置決めするために上述した構造体に少なくとも一時的に取り付けるのを助けることができる。

【 0 0 8 2 】

構造体 5 2 への膨張可能部品 5 0 の組み付け後、代表的には、部品 5 0 を活性化させてこれが膨張（例えば、発泡）すると共に硬化（例えば、熱硬化）するようにする。活性化は、代表的には、例えば圧力、水分、放射線等の条件への暴露によって行われる。好ましくは、膨張可能部品 5 0 は、熱への暴露時、特に自動車用の e コート又は塗料オープン内に見受けられる場合の多い温度への暴露時に、活性化する。本発明の部品 5 0 は、部品の目的及び調合及び（又は）部品の材料に応じて多種多様な程度にわたって体膨張することができる。補強目的の場合、代表的には、部品の膨張可能材料は、その元の非膨張状態の体積に対して少なくとも 1 0 2 %、より代表的には 1 1 5 %、更により代表的には 1 4 0 % の体積まで膨張することが好ましく、又、代表的には、部品の膨張可能材料は、その元の非膨張状態の体積に対して 1 0 0 0 % 未満、より代表的には 5 0 0 % 未満、更により代表的には 3 0 0 % 未満の体積まで膨張することが好ましい。

【 0 0 8 3 】

活性時、部品 5 0 は、代表的には、膨張して構造体 5 2 の壁、代表的には構造体 5 2 のキャビティ 7 4 を画定する壁に接触し、これを湿潤させ、そしてこれにくっつく。図 1 の実施形態では、部品は、代表的には、キャビティ 7 4 の長さに沿ってキャビティ 3 4 の断面を実質的に完全に満たすことになるが、そのことが必要であるというわけではない。部品 5 0 は、活性化後、密封、阻流、減衰又は他の性質を構造体 5 2 にもたらすことができる。好ましくは、部品は、実質的な補強を構造体 5 2 にもたらす。

【 0 0 8 4 】

一般的に材料が活性時に構造体の周囲の壁にくっつくことが望ましいのが通例であるが、或る特定の用途では、材料は、実質的に付着性を生じないで膨張し、膨張時に構造体内に実質的に締め込み又は摩擦嵌め関係をなすことが可能な場合がある。

【 0 0 8 5 】

部品の形状は、部品の意図した配設場所及び用途に応じて非常に様々であっても良い。例えば、成形部品は、中央部分を有し、この中央部分から外方に延長部又はリブが延びるものであっても良い。別の例として、部品は、内部開口部（例えば、トンネル又はチャンネル）を画定する外側周辺部分（例えば、管又はチャンネル形状の部分）を備え、リブ又は横材が、内部開口部を完全に又は部分的に横切ると共に（或いは）これを貫通して延びても良い。

【 0 0 8 6 】

好ましい一実施形態によれば、1 つ又は 2 つ以上の部品を形成するのに、押出しダイを通して膨張可能材料を押し出して膨張可能材料にとって 1 つ又は 2 つ以上の望ましい断面形状を達成し、次に、押出し物又は膨張可能材料をこれが所望の長さには達すると切断する。かかる部品 1 0 0 の一例が、図 3 に示されている。図示のように、部品 1 0 0 は、外側周辺部分 1 0 2 を有するようダイを通して押し出されており、この外側周辺部分は、部品 1 0 0 の長さ（L）に垂直な矩形又は正方形断面を備えた管状の形状として示されている

。当然のことながら、この外側周辺部分 102 は、チャンネル形状又はこれとは異なる形状のものであって良く、かかる外側周辺部分は、他の断面形状、例えば円形、楕円形又は対称又は非対称であって良い断面形状を有しても良い。図示のように、外側周辺部分 102 は、実質的に全体的に連続している。ただし、この外側周辺部分は、連続していなくても良く且つ（或いは）開口部を有していても良い。

【0087】

外側周辺部分 102 は、代表的には、内部開口部 108、例えばキャビティ、貫通穴等を備える。図示のように、内部開口部 108 は、部品 100 の長さ（L）に沿って延びるトンネルである。内部開口部 108 は、部品 100 の端部のところを除き実質的に全体的に包囲されているものとして示されているが、開口部（例えば、貫通穴又はスリット）は、周辺部分 102 を貫通していても良い。部品 100 は、内部開口部 108 内へ且つ（或いは）これを貫通して延びるリブ 110、112 を更に有する。リブは、開口部内に延びて停止しても良く、又は、図示のように、リブ 110、112 は、互いに交差しても良い。リブは又、内部開口部 108 を多数の小開口部（例えば、キャビティ、チャンネル又はトンネル）の状態に分割しても良い。図示の実施形態では、内部開口部 108 は、2つの交差リブ 110、112 によって4つのトンネル 118 に分割されている。

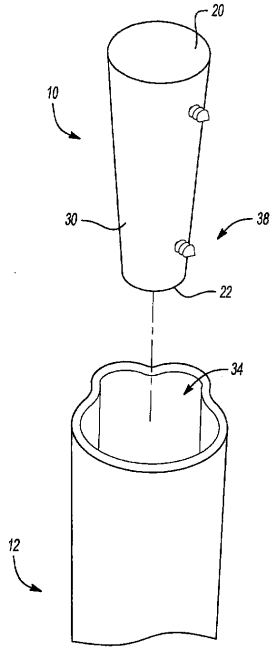
【0088】

図4を参照すると、押し出し法（pushtrusion process）152に従って部品150をこれが比較的長い繊維を有するよう形成できることも又想定されており、かかる長い繊維は、炭素繊維、天然繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、これらの組合せ等であるのが良い。図示のように、膨張可能材料のペレット158をフィーダ/ミキサー164（例えば、回転スクリーを備えた押し出し機装置）に導入し、押し出し可能材料がフィーダ/ミキサー164を出た後に繊維154を押し出し可能材料中に導入する。しかる後、繊維を含む押し出し可能材料を成形機166に導入して図示のように部品150を形成する。かかる押し出し法及び（又は）装置は、ミネソタ州ウィンオナ所在のプラスチックコンプ（Plasticomp）社から市販されている。有利には、平均繊維長さが少なくとも0.3cm、より代表的には少なくとも0.8cm、更により好ましくは少なくとも1.4cm、更に場合によっては少なくとも1.8cm、又はそれどころか2.5cmの部品を形成することができる。

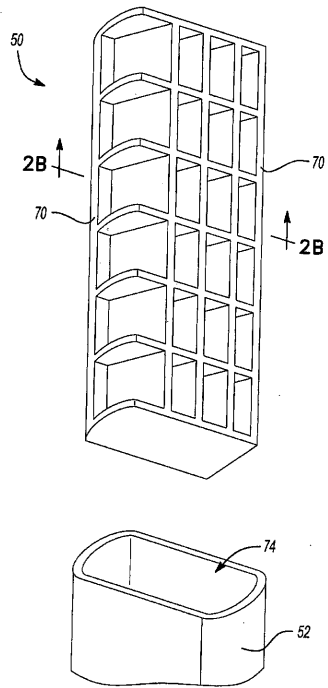
10

20

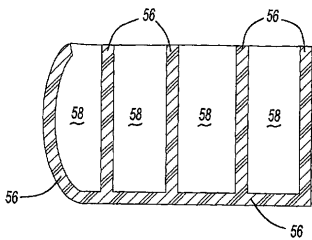
【 図 1 】



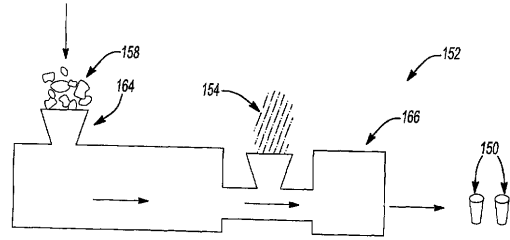
【 図 2 】



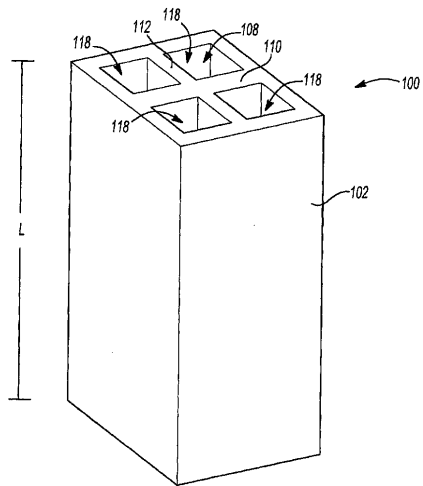
【 図 2 B 】



【 図 4 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 カサ エイブラハム
アメリカ合衆国 ミシガン州 48316 シェルビー タウンシップ セント アンドリュース
ドライブ 6622
- (72)発明者 コサル ディヴィッド
アメリカ合衆国 ミシガン州 48062 リッチモンド レイク アンジェラ ドライブ 67
903
- (72)発明者 ヒックス ケヴィン
アメリカ合衆国 ミシガン州 48045 ハリソン タウンシップ ポンチャートレイン 27
161

審査官 岩田 健一

- (56)参考文献 特開平11-106544(JP,A)
特開2001-062860(JP,A)
特開平08-207071(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C 44/00