

(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2005-506397

(P2005-506397A)

(43) 公表日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 18/62

//C08G 18/62

C08G 101:00)

F I

C08G 18/62

C08G 18/62

C08G 101:00

テーマコード (参考)

4 J O 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2002-578347 (P2002-578347)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月29日 (2002.3.29)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年10月1日 (2003.10.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/009648
 (87) 国際公開番号 W02002/079340
 (87) 国際公開日 平成14年10月10日 (2002.10.10)
 (31) 優先権主張番号 60/280,728
 (32) 優先日 平成13年4月1日 (2001.4.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイティド
 アメリカ合衆国, ミシガン 48674,
 ミッドランド, ワシントン ストリート,
 1790 ビルディング
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100093665
 弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタン発泡体

(57) 【要約】

ポリウレタン発泡体は、有機ポリイソシアナート、水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、およびポリオールの反応生成物であるプレポリマーを用いて作られる。このプレポリマーは、少なくとも1つのポリオールを含むポリオール成分と、特定の体積比およびイソシアナート指数で、反応させられる。発泡体は、発泡剤および触媒の存在下で作られる。好ましい発泡剤は、水および反応中に二酸化炭素を生成する化学発泡剤である。好ましい触媒は、それらが生じる重合体構造の中に反応することを可能にする第一級または第二級アミン基を有しており、それにより揮発性成分の含量を減少させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイソシアナートとポリオールまたは水の反応のための少なくとも 1 つの触媒の存在下でポリイソシアナート成分をポリオール成分と混合すること、およびその混合物をかさ密度が 45 ポンド / 立方フィート ($720 \text{ kg} / \text{m}^3$) 以下のポリウレタン発泡体を形成するために硬化させるのに十分な条件にさらすことからなる硬質ポリウレタン発泡体の製造方法であって、

(a) ポリイソシアナート成分が、過剰の有機ポリイソシアナートを (i) 少なくとも 1 つのポリオールおよび (ii) 少なくとも 1 つの水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと反応させることによって作られたイソシアナート末端プレポリマーを含むこと、

10

(b) ポリオール成分が有効量の発泡剤および少なくとも 2.3 の平均官能基数を有しかつ少なくとも 1 つのポリオールを含むイソシアナート反応性物質を含むこと、

(c) ポリイソシアナート成分とポリオール成分の体積比が 10 : 1 以下であること、および

(d) ポリイソシアナート成分中のイソシアナート基とポリオール成分中のイソシアナート反応性基の数の比が 0.8 : 1 ~ 1.5 : 1 であること

を特徴とする方法。

【請求項 2】

ポリイソシアナート成分とポリオール成分の体積比が 1 : 1.5 ~ 6 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

ポリオール成分とプレポリマー成分が、混合されるとき、71 以下の温度であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルがメタクリル酸エステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

ポリオール成分中の少なくとも 1 つのポリオールが第三級アミン基を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 6】

触媒が反応性アミン触媒を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

発泡剤が水または CO_2 を放出する化学発泡剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

過剰の有機ポリイソシアナートと (i) 少なくとも 1 つのポリオールおよび (ii) 少なくとも 1 つの水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとの反応生成物であるイソシアナート末端プレポリマー。

【請求項 9】

イソシアネート当量が 150 ~ 500 であることを特徴とする請求項 8 に記載のプレポリマー。

40

【請求項 10】

有機ポリイソシアナートが MDI またはポリメリック MDI であることを特徴とする請求項 8 に記載のプレポリマー。

【請求項 11】

水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルがメタクリル酸ヒドロキシエチルであることを特徴とする請求項 10 に記載のプレポリマー。

【請求項 12】

(a) 過剰の有機ポリイソシアナートを (i) 少なくとも 1 つのポリオールおよび (ii)

50

）少なくとも１つの水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと反応させることによって製造されたイソシアナート末端プレポリマーを含むポリイソシアナート成分、

（ｂ）有効量の発泡剤および少なくとも２．３の平均官能基数を有しかつ少なくとも１つのポリオールを含むイソシアナート反応性物質を含むポリオール成分、

からなる反応系であって、

（ｉ）ポリイソシアナート成分とポリオール成分の体積比が１０：１以下であり、

（ｉｉ）ポリイソシアナート成分中のイソシアネート基とポリオール成分中のイソシアナート反応性基の比が０．８：１～１．５：１であり、かつ

（ｉｉｉ）ポリイソシアナート成分またはポリオール成分のうちの少なくとも１つがポリオールまたは水とイソシアナートの反応のための触媒を含む、
ことを特徴とする反応系。 10

【請求項１３】

ポリイソシアナート成分とポリオール成分の体積比が１：１．５～６：１であることを特徴とする請求項１２に記載の反応系。

【請求項１４】

水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルがメタクリル酸エステルであることを特徴とする請求項１３に記載の反応系。

【請求項１５】

水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルがメタクリル酸ヒドロキシエチルであることを特徴とする請求項１４に記載の反応系。 20

【請求項１６】

ポリオール成分中の少なくとも１つのポリオールが第三級アミン基を含むことを特徴とする請求項１２に記載の反応系。

【請求項１７】

触媒が反応性アミン触媒を含むことを特徴とする請求項１２に記載の反応系。

【請求項１８】

発泡剤が水またはＣＯ₂を放出する化学発泡剤であることを特徴とする請求項１２に記載の反応系。

【発明の詳細な説明】 30

【技術分野】

【０００１】

本発明は、硬質ポリウレタン発泡体、特に自動車工業のような分野において強化材として有用な硬質ポリウレタン発泡体に関する。

【背景技術】

【０００２】

硬質発泡体は自動車その他の工業において多くの目的で用いられてきた。例えば、硬質発泡体は、構造補強、腐食の防止、ならびに音および振動の減衰のために用いられてきた。これらの発泡体は、典型的には、ある部分に反応性発泡配合物を付与し、その配合物を現場発泡させることによって形成される。その部分はしばしば、発泡体が適用されるとき、既に車両上に組み立てられている。これは、発泡配合物は混合し分配するのが容易でなければならず、その部分からはみ出る前に迅速に硬化しなければならず、適度な温度で硬化を開始することが好ましいことを意味する。作業者の化学暴露を最小限にするために、配合物は、揮発性有機化合物、特に揮発性のイソシアナートおよびアミンが少ないことが好ましい。個々の成分は、室温で長期間貯蔵しても安定であることが好ましい。 40

【０００３】

これらの用途のための１つの発泡系は、米国特許第５，８１７，８６０号にＲｉｚｋらによって記述されたプレポリマーを主成分とする。その特許に記述されたプレポリマーは、イソシアナートを単官能アルコールおよびポリオールと反応させることによって製造される。発泡体は、このプレポリマーから、それを水と反応させることによって製造される。 50

この方法を用いて良質な発泡体を製造することができるが、それはいくつかの欠点を持っている。第一に、プレポリマーは水流で硬化されるので、反応物（プレポリマーと水）の体積比はしばしば非常に高く、たとえば15：1以上である。商業上入手可能な分配装置（dispensing equipment）の多くはそのような高い成分比を扱うことができない。第二に、この系で十分に速い反応をさせるためには、80以上の温度に成分を予熱することがしばしば必要である。これは、エネルギー費を増加させ、作業者を高温反応物にさらし、系の粘性を減じそれによって流去を促進する。

【0004】

したがって、より低い体積比で用いることができ、かつより低い作業温度で用いることができる硬質ポリウレタン系を提供することが望ましい。

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

1つの側面において、この発明は、ポリイソシアナートとポリオールまたは水の反応のための少なくとも1つの触媒の存在下でポリイソシアナート成分をポリオール成分と混合すること、およびその混合物をかさ密度が45ポンド/立方フィート（720kg/m³）以下のポリウレタン発泡体を形成するために硬化させるのに十分な条件にさらすことからなる硬質ポリウレタン発泡体の製造方法であって、

（a）ポリイソシアナート成分が、過剰の有機ポリイソシアナートを（i）少なくとも1つのポリオールおよび（ii）少なくとも1つの水酸基官能性（hydroxy-functional）アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと反応させることによって製造されたイソシアナート末端（isocyanate-terminated）プレポリマーを含むこと、

20

（b）ポリオール成分が有効量の発泡剤および少なくとも2．3の平均官能基数（functionality）を有しかつ少なくとも1つのポリオールを含むイソシアナート反応性（isocyanate-reactive）物質を含むこと、

（c）ポリイソシアナート成分とポリオール成分の体積比が10：1以下であること、および

（d）ポリイソシアナート成分中のイソシアネート基とポリオール成分中のイソシアナート反応性基の数の比が0．8：1～1．5：1であること

を特徴とする方法である。

30

【0006】

第二の側面において、この発明は、過剰の有機ポリイソシアナートと、（i）少なくとも1つのポリオールおよび（ii）少なくとも1つの水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとの反応生成物であるイソシアナート末端プレポリマーである。

【0007】

第三の側面において、この発明は、

（a）過剰の有機ポリイソシアナートを（i）少なくとも1つのポリオールおよび（ii）少なくとも1つの水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと反応させることによって製造されたイソシアナート末端プレポリマーを含むポリイソシアナート成分、

40

（b）有効量の発泡剤および少なくとも2．3の平均官能基数を有しかつ少なくとも1つのポリオールを含むイソシアナート反応性物質を含むポリオール成分、
からなる反応系であって、

（c）ポリイソシアナート成分とポリオール成分の体積比が10：1以下であり、

（d）ポリイソシアナート成分中のイソシアネート基とポリオール成分中のイソシアナート反応性基の比が0．8：1～1．5：1であり、かつ

（e）ポリイソシアナート成分またはポリオール成分のうちの少なくとも1つがイソシアナートとポリオールまたは水との反応のための触媒を含む、
ことを特徴とする反応系である。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0008】

この発明の方法は、配合物が良質の発泡体に迅速に硬化することをなおも可能しながらも、好都合な混合物比率でかつ適度な作業温度で硬質ポリウレタン発泡体が調製できる方法を提供する。その方法および生じる発泡体は、現場発泡の補強用および音または振動の減衰用発泡体、特にそれは補強が必要な場所で容易に発泡させられるので自動車用途の発泡体を製造するのに特に適している。

【0009】

ポリイソシアナート成分は、過剰の有機ポリイソシアナート、水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、およびポリオールから製造されるイソシアナート末端プレポリマーを含む。水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとポリオールの当量比は、好都合には0.5:1~4:1、好ましくは0.75:1~3:1、より好ましくは1.25:1~2:1である。出発原料の有機ポリイソシアナートの当量に対する水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよびポリオールの当量の総数は、好都合には、プレポリマーが150から500まで、好ましくは175から350まで、より好ましくは250までのイソシアネート当量を有するようなものである。これらのイソシアネート当量は、28~8.4%、好ましくは24~12%、より好ましくは24~16.8%のNCO含有量に相当する。

【0010】

プレポリマーを調製するのに用いることができる好ましいポリイソシアナートとしては、芳香族ポリイソシアナート、脂肪族ポリイソシアナートおよび脂環式ポリイソシアナートが挙げられる。光安定度が重要な場合には脂肪族ポリイソシアナートが好ましいが、通常は、費用、入手可能性および特性から、芳香族ポリイソシアナートが好ましい。典型的なポリイソシアナートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアナート、2,4-および/または2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)の種々の異性体、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアナート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアナート、ヘキサヒドロトルエンジイソシアナート、水素化されたMDI(H₁₂MDI)、ナフチレン-1,5-ジイソシアナート、メトキシフェニル-2,4-ジイソシアナート、4,4'-ビフェニレンジイソシアナート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、4,4'-トリフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、水素化されたポリメチレンポリフェニルイソシアナート、トルエン-2,4,6-トリイソシアナート、および4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアナートが挙げられる。好ましいポリイソシアナートとしては、TDI、MDIおよびいわゆるポリメリックMDI生産物が挙げられる。ポリメリックMDI生産物は単量体のMDIにポリメチレンポリフェニルイソシアナートを混合した混合物である。特に好ましいポリメリックMDI生産物は、遊離MDIの含有量が5~40質量%、より好ましくは10~25質量%であり、平均官能基数(1分子当たりのイソシアネート基の数)が2.7~4.0、より好ましくは、2.8~3.4である。そのようなポリメリックMDI生産物は、PAPI(登録商標)の商品名でダウ・ケミカル社から入手可能である。

【0011】

水酸基官能性アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルは、アクリル酸エステル($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$)またはメタクリル酸エステル($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-$)基、およびイソシアナート反応性水酸基を含む。好ましい水酸基官能性アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(HEMA)、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-4-ヒドロキシ-n-ブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシ-n-ブチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシ-n-ブチル、メタクリル酸-4-ヒドロキシ-n-ブチル、オキシエチレン基および/またはオキ

10

20

30

40

50

シプロピレン基の数が好ましくは2～10であるアクリル酸またはメタクリル酸のポリ(オキシエチレン)エステルおよび/またはポリ(オキシプロピレン)エステルなどが挙げられる。前述のもののうちで、特にポリオール成分が第一級アミン化合物を含む場合は、メタクリル酸エステルが好ましい。HEMAが特に好ましい。

【0012】

イソシアナート末端プレポリマーを製造するのに使用されるポリオールは、1分子当たりの平均水酸基数(官能基数)が少なくとも2個、2～6個、特に2～3個、さらに特に2～2.5個である。プレポリマーが所望の当量を有する限り、1つの水酸基当たりの当量は広範囲に変えることができる。各ポリオールの当量は、31から1500以上まで、またはそれ以上の範囲にすることができるが、好ましくは500未満、より好ましくは300未満、さらに好ましくは200以下である。

【0013】

イソシアナート末端プレポリマーの製造に使用するのに好ましいポリオールとしては、アルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど)、グリコールエーテル(例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなど)、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンのような第三級アミン含有ポリオール、およびエチレンジアミン、トルレンジアミンなどのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどのような化合物が挙げられる。好ましいポリエーテルポリオールの中には、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび1,2-ブチレンオキシドのようなアルキレンオキシドまたはそのようなアルキレンオキシドの混合物の重合体がある。好ましいポリエーテルは、ポリプロピレンオキシド、またはプロピレンオキシドと少量(12質量%以下)のエチレンオキシドの混合物の重合体である。これらの好ましいポリエーテルは、エチレンオキシドの上限が30質量%である。

【0014】

ポリエステルポリオールもまたプレポリマーの製造に適している。これらのポリエステルポリオールは、ポリオール(好ましくはジオール)とポリカルボン酸またはそれらの無水物(好ましくはジカルボン酸またはジカルボン酸無水物)との反応生成物を含む。ポリカルボン酸または無水物は、脂肪族でも、脂環式でも、芳香族でも、複素環式でもよく、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。ポリカルボン酸は不飽和であってもよい。これらのポリカルボン酸の具体例としては、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸無水物、無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびフマル酸が挙げられる。ポリエステルポリオールを製造するのに使用されるポリオールは、好ましくは当量が150以下であり、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,4-および2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチル配糖体、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコールなどが挙げられる。ダウ・ケミカル社によって売られている商品名“Tone”のようなポリカプロラクトンポリオールもまた有用である。

【0015】

プレポリマーを製造するための好ましいポリオールは、アルキレングリコール、当量が75以下のグリコールエーテル、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、および当量が200以下のポリ(プロピレンオキシド)ポリオールである。

【0016】

プレポリマーは、有機ポリイソシアナート、水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタ

クリル酸エステル、およびポリオールを混合し、その混合物をイソシアナートと水酸基が反応してプレポリマーを形成するような条件にさらすことによって好都合に調製される。通常、反応時間は、少なくとも10分から高々48時間までである。混合工程および反応工程の温度は広範囲に変えることができるが、通常、反応物が分解せず、アクリル酸基またはメタクリル酸基が重合しすぎず、かつ実用的な速度で反応が進行するような温度に限定される。好ましい温度は20～75である。反応物は、通常、乾燥雰囲気下で、好ましくは窒素または他の不活性雰囲気下で接触させられる。それはアクリル酸基および/またはメタクリル酸基の重合を促進する遊離のラジカル重合開始剤のような物質がない状態でプレポリマーを調製することが好ましい。

【0017】

プレポリマーを製造するのに、触媒が使用されてもよいし、好ましくは触媒が使用される。好ましい触媒は、米国特許第4,390,645号に記述されたものを含む。代表的な触媒としては次のものが挙げられる。

(a) トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N,N,N-テトラメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジメチルピペラジン、1,4-ジアゾビスクロ-2,2,2-オクタン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、モルホリン、4,4-(オキシジ-2,1-エタンジイル)ビスおよびトリエチレンジアミンのような第三級アミン、

(b) トリアルキルフォスフィンおよびジアルキルベンジルホスフィンのような第三級フォスフィン、

(c) Be、Mg、Zn、Cd、Pd、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、CoおよびNiのような金属と、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、アセト酢酸エチルなどから得られるような種々の金属のキレート、

(d) 塩化第二鉄、塩化第二スズ、塩化第一スズ、三塩化アンチモン、硝酸ビスマスおよび塩化ビスマスのような強酸の酸性金属塩、

(e) アルカリおよびアルカリ土類金属の水酸化物、アルコキシドおよびフェノキシドのような強塩基、

(f) $Ti(OR)_4$ 、 $Sn(OR)_4$ および $Al(OR)_3$ (ここで、Rはアルキルまたはアリールである。)のような種々の金属のアルコラートおよびフェノラート、ならびにアルコラートと、カルボン酸、 α -ジケトンおよび2-(N,N-ジアルキルアミノ)アルコールとの反応生成物、

(g) 例えば、酢酸ナトリウム、第一錫オクトアート、オレイン酸錫、鉛オクトアート、ナフテン酸マンガンおよびナフテン酸コバルトのような金属乾燥剤を含む、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sn、Pb、Mn、Co、NiおよびCuのような様々な金属と有機酸の塩、および

(h) 4価の錫、3価および5価のAs、SbおよびBiの有機金属の誘導体、ならびに鉄およびコバルトの金属カルボニル。

【0018】

触媒は、典型的には、少量で用いられる。例えば、プレポリマー組成物を製造するのに用いられる触媒の合計量は、0.0015～5質量%、好ましくは0.01～1質量%であってもよい。

【0019】

イソシアナート成分は可塑剤を含んでいてもよい。可塑剤は、プレポリマーが製造された後に添加されてもよいし、その形成中に存在してもよい。可塑剤は、プレポリマーの粘度を下げて処理や取り扱いをより容易にし、発泡反応の速度を変更し、生じるポリウレタン発泡体を柔らかくしたりその他その物理的性質を改変するような、いくつかの機能を果たすことができる。可塑剤は、通常、有機ポリイソシアナート、水酸基官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよびポリオールと反応する基を有していない。可塑

10

20

30

40

50

剤の具体例としては、フタル酸エステル（例えば、Platino1（登録商標）79PのようなPLATINOL（登録商標）の商品名でバスフ社（ニュージャージー州、マウント・オリブ）によって販売されているような、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチルおよびフタル酸エステルの混合物）、リン酸エステル（例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニルおよびリン酸クレジルジフェニル）、塩素化ビフェニル、ならびにクロリー・ケミカルズによって販売されているVYCU1（登録商標）U-Vおよびエクソン・ケミカルズによって販売されているJayflex（登録商標）L9Pのような芳香油が挙げられる。可塑剤の量は、使用されるときは、所望の発泡体特性に依存して広い範囲で変えてもよい。通常、可塑剤は、存在するときには、ポリイソシアナート組成物の1～50質量%、好ましくは15～45質量%の範囲である。 10

【0020】

ブレポリマー組成物は、米国特許第4,390,645号に記述されているような界面活性剤の存在下で製造することもできる。界面活性剤は、典型的には、ブレポリマーを製造するのに使用される他の成分を適合させる（compatibilize）のを助けることが望まれるならば、使用される。さらに、界面活性剤は、ブレポリマーから発泡体を形成する際に有益な役割を果たすものであるかもしれない。界面活性剤の具体例としては、プロピレングリコールにプロピレンオキシドおよびその後エチレンオキシドを連続添加することによって調製されるような非イオン性界面活性剤および湿潤剤、固体または液体の有機シリコン、長分子鎖アルコールのポリエチレングリコールエーテル、長分子鎖アルキル酸性硫酸エステルの第三級アミンまたはアルキロールアミン塩、アルキルスルホン酸エステルおよびアルキルアリアルスルホン酸が挙げられる。固体または液体の有機シリコンと同様に、プロピレングリコールにプロピレンオキシドおよびその後エチレンオキシドを連続添加することによって調製された界面活性剤が好ましい。加水分解しない液体の有機シリコンがより好ましい。界面活性剤を使用するときには、それは、典型的には、ブレポリマー成分の0.0015～1質量%の量で存在する。 20

【0021】

十分に調製されたイソシアナート成分は、好都合には、イソシアネート当量が150から、好ましくは175から、750まで、好ましくは500まで、より好ましくは400までである。イソシアナート官基数（可塑剤、界面活性剤などのような非反応性の物質は除外する。）は、好都合には、分子あたりのイソシアネート基が平均で少なくとも2.0、好ましくは少なくとも2.5から4.0まで、好ましくは3.5まで、より好ましくは3.2までである。 30

【0022】

イソシアナート成分はまた、好ましくは25質量%未満、より好ましくは12質量%未満、特に好ましくは10質量%以下の単量体のジイソシアナートも含む。「単量体のジイソシアナート」とは、ウレタン、尿素、ビウレットまたはカルボジイミド結合を含まず、300以下の分子量を有するイソシアナート化合物、またはそうでなければ2つまたはそれ以上のイソシアナート含有化合物の反応において形成されるイソシアナート化合物を意味する。単量体のジイソシアナート含有量がそのように低いことは、実質的にポリイソシアナート吸入曝露の危険性を減らし、したがって下向通風換気のような高価な工学的管理方法を実質的に縮小または潜在的に排除することができる。 40

【0023】

ポリオール成分は、(i)1つのポリオールまたは複数のポリオールの混合物、および(ii)有効量の発泡剤を含む。ポリオール成分は、もっとも典型的には、2つまたはそれ以上の異なるポリオールの混合物を含むであろう。ポリオール成分（ポリオールおよび後述するアミン官能性化合物を含むが、存在するならば、非イソシアナート反応性物質、後述する反応性触媒および水を除外する。）の官基数（1分子あたりのイソシアナート反応性基の数の平均）は、少なくとも2.3である。

【0024】

好ましいポリオールは、1分子当たり少なくとも2つのイソシアナート反応性水酸基を有する化合物である。ただし、ポリオール成分は平均官能基数が2.3～6.0、好ましくは2.5～4.0である。個々のポリオールの官能基数は、好ましくは2～12、より好ましくは2～8の範囲である。以下にさらに詳しく説明するように、2つまたはそれ以上のポリオールに他のイソシアナート反応性化合物を加えた混合物が好ましい。個々のポリオールの水酸基当量は31から2000以上まで、またはそれ以上の範囲にすることができる。しかしながら、全体としてのポリオール成分の当量は、ポリイソシアナート成分中のイソシアネート基とポリオール成分中のイソシアナート反応性基の数の比が0.8:1～1.5:1のときは、ポリイソシアナートとポリオール成分の体積比が10:1以下になるように選ばれる。個々のポリオールの水酸基当量は、好ましくは31～500、より好ましくは31～250、さらに好ましくは31～200である。

10

【0025】

好ましいポリオールの中には、イソシアナート末端プレポリマーに関して上述したものがある。

【0026】

ポリオール成分は少なくとも少量の第三級アミン含有ポリオールおよび/またはアミン官能性化合物を含むことが好ましい。これらの物質の存在は、ポリイソシアナート成分との反応の初期段階中に、ポリオール成分の反応性を増加させる傾向がある。これは、次には、クリーム時間を過度に減少させずに、反応混合物が最初に混合され適用されたときに、より迅速に粘度を増加するのを助け、それにより流去または漏洩を減少させる。

20

【0027】

そのような第三級アミン含有ポリオールとしては、例えば、トリイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ならびに分子量が800以下、好ましくは400以下のエチレンジアミン、トルエンジアミンまたはアミノエチルピペラジンのエチレンおよび/またはプロピレンオキシド付加物が挙げられる。第三級アミン含有ポリオールは、存在するときは、ポリオール成分の少量成分または主成分を構成することができる。(この発明において、「主な」もしくは「主要な」量、または「主な」もしくは「主要な」成分とは、ポリオール成分全体の少なくとも50質量%を構成するものである。) 例えば、第三級アミン含有ポリオールは、ポリオール成分の1～80質量%を構成することができる。

【0028】

アミン官能性化合物は、少なくとも2つのイソシアナート反応性基を有する化合物であり、そのイソシアナート反応性基のうちの少なくとも1つは第一級または第二級アミン基である。これらの中には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミンなど、およびアミノエチルピペラジンのような脂肪族ポリアミンがある。また、これらの化合物には、ポリエーテルポリオールの水酸基のすべてまたは一部が第一級または第二級アミン基に変換されたいわゆるアミノ化ポリエーテルが含まれる。好ましいそのようなアミノ化ポリエーテルは、J E F F A M I N E (登録商標)の商品名でハンツマン・ケミカルズによって販売されている。これらの商用物質についてはヒドロキシル基のアミン基への典型的な転化率は70～95%の範囲であり、したがってこれらの商品はアミン基に加えていくらかの残存水酸基を含んでいる。アミノ化ポリエーテルの中でも、イソシアナート反応性基当たりの質量が100～1700ダルトン、特に100～250ダルトンであり、かつ1分子当たり2～4個のイソシアナート反応性基を有するものが好ましい。

30

40

【0029】

これらのアミン官能性化合物は、好都合には、ポリオール成分の全質量の10質量%以下、好ましくは0.25～7.5質量%を構成する。

【0030】

発泡体に韌性を与えるために、少量の高当量(すなわち800以上、好ましくは1500～3000)ポリオールも同様に、ポリオール成分に添加してもよい。この高当量ポリオールは、好ましくは1分子当たり2～3個の水酸基を有するポリエーテルポリオールであ

50

る。それは、より好ましくは、（ポリオール質量で）30%以下のポリ（エチレンオキシド）で末端を覆われた（end-capped）ポリ（プロピレンオキシド）である。高当量ポリオールは分散した重合体粒子を含んでいてもよい。これらの物質は商業的に知られており、一般に「重合体ポリオール」（または、時には「共重合体ポリオール」と呼ばれる。分散した重合体粒子は、例えば、（スチレン、アクリロニトリルまたはスチレンアクリロニトリル粒子のような）ビニル単量体の重合体、ポリ尿素粒子またはポリウレタン粒子であってもよい。2～50質量%またはそれ以上の分散した重合体粒子を含む重合体ポリオールまたは共重合体ポリオールが好ましい。この重合体ポリオールまたは共重合体ポリオールは、使用されるときは、ポリオール成分中のすべてのイソシアナート反応性物質の45質量%以下、好ましくは5～40質量%を構成してもよい。

10

【0031】

ポリオール成分はまた発泡剤も含む。フルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、クロロカーボン、クロロフルオロカーボンおよびハイドロクロロフルオロカーボンのような物理的発泡剤を使用することができるが、好ましい発泡剤は発泡反応中に二酸化炭素を生成する化学発泡剤である。これらの化学発泡剤の中には、ギ酸エステルでブロックされたアミン（formate-blocked amines）および水のような物質がある。ギ酸エステルでブロックされたアミンは、二酸化炭素を生成する発泡条件下で分解する。水はポリイソシアナートと反応し、反応混合物を発泡（expand）させる炭酸ガスを生成する。発泡剤は、発泡体に前述の密度を与えるのに十分な量で使用される。発泡剤として水が使用されるときは、ポリオール成分の100質量部につき0.5～10質量部、好ましくは3～8質量部が使用される。

20

【0032】

ポリオール成分に使用されるいくつかの好ましいポリオール混合物としては、次のものが挙げられる。

A. 主成分として当量が200～500の2～3官能の非アミン開始（non-amine-initiated）ポリエーテルポリオール、当量が250以下の4～8官能の非アミン開始ポリエーテルポリオール、および当量が200以下のアミン開始ポリエーテルポリオールの混合物。これは、随意に、ポリオール成分の全質量を基準にして10質量%以下のアミン官能性化合物を含んでいてもよい。アミン官能性化合物は、好ましくは、アミン末端ポリエーテル（amine-terminated polyether）である。

30

B. 主成分として当量が200以下のアミン開始ポリエーテルポリオール、ポリオール成分の全質量を基準にして10質量%以下のアミン官能性化合物、および少なくとも1つの当量が75～500の2～3官能の非アミン開始ポリエーテルポリオールの混合物。アミン官能性化合物は好ましくはアミン末端ポリエーテルである。

C. 主成分として当量が250以下の4～8官能の非アミン開始ポリエーテルポリオール、および当量が200以下のアミン官能性化合物。アミン官能性化合物は、好ましくは、アミン末端ポリエーテルである。この配合物はまた、少なくとも1つの当量が75～500の2～3官能の非アミン開始ポリエーテルポリオールを少量（ポリオール成分の40質量%以下）含んでいてもよい。

40

【0033】

これらの好ましいポリオール混合物はすべて、好ましくは、水および/またはCO₂を生成する化学発泡剤ならびに反応性アミン触媒を含むポリオール成分に調合される。ギ酸でブロックされたアミンのようなある種のブロックされたアミンは、CO₂の生成を通して発泡剤の役割をするとともに、反応に触媒作用を及ぼす機能も行なうであろうことに注目されたい。

【0034】

発泡体を形成するために、ポリオール成分は、イソシアナートとポリオールまたは水の反応のための触媒の存在下で、イソシアナート成分と混合される。もっとも典型的には、この触媒はポリオール成分に混合されるであろう。好ましい触媒は、プレポリマーの製造に関して上述されている。しかしながら、第三級アミン触媒が好ましく、特に、イソシアナ

50

ートと反応して発泡体の中に化学的に結合されるようになることができるヒドロキシル基または第一級もしくは第二級アミン基を含むいわゆる「反応性」アミン触媒が好ましい。これらの特に好ましい触媒の中に、N, N, N - トリメチル - N - ヒドロキシエチル - ビス (アミノエチル) エーテル (Z F - 10 の商品名でハンツマン・ケミカルから入手可能) およびジメチル 1 - 2 (2 - アミノエトキシ) エタノール (N P - 70 の商品名でニトロール・ヨーロッパ (Nitrol-Europe) から入手可能)、ならびに D a b c o (登録商標) 8 1 5 4 および D a b c o (登録商標) T の商品名でエア・プロダクツ (Air Products) によって販売されているものがある。

【0035】

触媒の量は所望の反応速度を与えるように選ばれる。使用される量は多少個々の触媒に依存するであろう。一般に、プレポリマーの製造に関して前に記述された量が適切である。しかしながら、好ましい反応性アミン触媒が使用されるときは、いくらかより多くの量を使用することができる。これらの反応性アミン触媒については、使用される量は、好ましくは、ポリオール成分の全質量の 1 ~ 15 %、より好ましくは 2 ~ 13 % の範囲である。

【0036】

さらに、ポリオール成分および/またはプレポリマー成分は、界面活性剤、充填剤、着色剤、臭気隠蔽剤、難燃剤、殺生物剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、チキソトロップ剤および連続気泡形成剤 (cell opener) のような、硬質発泡体を製造するのに有用な種々の補助成分を含むことができる。

【0037】

好ましい界面活性剤としては、T e g o s t a b (ゴールドシュミット・ケミカル社の商標) B - 8 4 6 2 および B - 8 4 0 4 のような商業的に入手可能なポリシロキサン/ポリエーテル共重合体、ならびにダウコーニングから入手可能な D C - 1 9 8 および D C - 5 0 4 3 界面活性剤が挙げられる。

【0038】

好ましい難燃剤の具体例としては、リン化合物、ハロゲン含有化合物およびメラミンが挙げられる。

【0039】

充填剤および顔料の具体例としては、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、アゾ/ジアゾ染料、フタロシアニン、ジオキサジンおよびカーボンブラックが挙げられる。

【0040】

紫外線安定剤の具体例としては、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ジブチルチオカルバミン酸亜鉛、2, 6 - ジ - t e r t - ブチルカテコール、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒンダードアミンおよび亜リン酸エステルが挙げられる。

【0041】

連続気泡形成剤の具体例としては、ケイ素系消泡剤、ろう、微粉固体、液体のペルフルオロカーボン、パラフィン油および長鎖脂肪酸が挙げられる。

【0042】

前述の添加剤は、通常、ポリイソシアナート成分の 0.01 ~ 1 質量% のような少量で使用される。

【0043】

本発明の発泡体は、ポリオールおよびポリイソシアナート成分を混合し、反応物を反応させ、発泡体を形成させることによって製造される。この発明はいかなる理論にも限定されないが、プレポリマーがポリオール成分と反応するとき、放出される熱がアクリル酸基および/またはメタクリル酸基の重合を引き起こし、それによりプレポリマー分子間の架橋を形成し、硬化した発泡体中の重合体の全体の網目構造に寄与すると信じられている。この発明の利点は、20 ~ 70、好ましくは 35 ~ 65 のような室温から適度な高温で成分が混合されたとき、反応が迅速に進行するという点である。これは発泡体の取り扱いおよび適用を簡単にする。本発明のもう一つの利点は、ポリオールおよびイソシアナ

ート成分の低い体積比のために、様々な一般に入手可能な混合および分配装置を使用することができるということである。特に関心のある用途において、局所的な補強、防食、遮音または振動減衰が望まれる場合、混合イソシアナートおよびポリオール成分は、部品または組立品上に分配される。その後、その配合物は、もし硬化を速めることが望まれるならば加熱してもよいが、一般に、硬化のための追加の熱またはエネルギーのさらなる付与なしで、現場で硬化する。交替に、発泡体は別々に形成し、その後、構造部材に接着するか、他の方法で取り付けることができる。十分な発泡および硬化を達成するために熱を付与することは通常必要ではない。

【0044】

発泡体を製造する際に、2つの成分の比率は、好都合には、イソシアナート指数（イソシアナート反応性基に対するNCOの比率）が0.8～1.5、好ましくは0.9～1.25、より好ましくは0.95～1.15になるように選ばれる。ポリオール成分およびイソシアナート成分は、10：1未満、好ましくは1：2～8：1、より好ましくは1：1.5～6：1、さらに好ましくは1：1～4：1の体積比で混合される。製品発泡体の密度は、45ポンド/立方フット（720kg/m³）以下、好ましくは1～30ポンド/立方フット（16～480kg/m³）、より好ましくは2～20ポンド/立方フット（32～320kg/m³）、さらに好ましくは4～15ポンド/立方フット（64～240kg/m³）である。

【0045】

本発明の発泡体は、それが適用される領域を構造上堅くしまたは補強するために、様々な用途で 사용할 ことができる。ロードビーム、ピラー、ロッカーパネル、ルーフレールおよびヘッダー、クロスメンバーなどは、この発明の発泡体からの補強によって利益を得る自動車ボデー構造構成部品の具体例である。これらの構成部品の多くは中空であり、または他の方法で空洞を規定する。ある場合は、空洞の全体が発泡体によって充填される。他の場合は、空洞はある局所的領域の堅さまたは補強を増すために部分的にのみ充填してもよい。他の場合は、本発明の発泡体は、垂直の構造部材が水平の構造部材に接触する領域のような、2つの構造部材が接触する領域に適用してもよい。

【実施例】

【0046】

次の実施例は発明を例証するために提供されるが、発明の範囲を限定するものではない。ほかに指摘がない限り、部および%はすべて質量基準である。

【0047】

[実施例1および1A]

A. プレポリマー成分Aの調製

プレポリマー成分Aは、窒素雰囲気下で次の成分と一緒に混合し、一定のNCO含有量が得られるまで55で加熱することによって製造される。

【0048】

【表1】

成分	質量部	当量	官能基数 (Functionality)
HEMA	4.5	131	1
分子量400の ポリ(プロピレンオキシド)	5.5	200	2
ポリメリックMDI	56.5	141	3.2
可塑剤 (Jayflex(登録商標)L9P)	32.475	—	0
有機シリコーン界面活性剤 (SPIプロダクツ製 SPI 202)	1.0	—	界面活性剤
塩化ベンゾイル	0.025	—	安定剤

10

【0049】

生じた可塑化されたプレポリマー成分Aは、%NCOが14.24質量%、当量が295、重合度が1.55、Mnが597、そして平均官能基数が1分子あたりイソシアネート基3.04個である。

【0050】

20

B. ポリオール成分AおよびA1

ポリオール成分Aは次の成分を混合することによって製造される。

【0051】

【表2】

成分	質量部	当量	官能基数
ショ糖開始ポリ(P0)ポリオール (ダウ・ケミカル製 Voranol 280)	12.6	200.35	7
ギ酸でブロックされたアミン触媒 (エアプロダクツ製 DABCO 8154)	10	112	触媒かつ 化学発泡剤
ポリエーテルポリオール (アーチ・ケミカルズ製 PG 76-120)	67.350	467.5	3
反応性アミン触媒 (エアプロダクツ製 DABCO T)	8.5	146	—
エチレンジアミン開始ポリ(P0)ポリオール (ダウ・ケミカル製 Voranol 391)	0.55	143.5	4
有機シリコーン界面活性剤 (ゴールドシュミット製 Tegostab B-8404)	1	—	—

30

40

【0052】

ポリオール成分A1は次の成分を混合することによって製造される。

【0053】

【表3】

成分	質量部	当量	官能基数
アミン末端ポリエーテル (ハンツマン製 Jeffamine T403)	13.4	156	3
アミン開始ポリエーテル (ダウ・ケミカル製 Voranol 800)	43.1	70	4
エチレンジアミン開始 ポリエーテルポリ(P0)ポリオール (ダウ・ケミカル製 Voranol 391)	40	143.5	4
反応性アミン触媒 (DABCO T)	5	146	--
触媒(スペシャルティ・プロダクツ ・インターナショナル製 SPI 847)	5	--	
有機シリコーン界面活性剤 (Tegostab B-8404)	2	--	--
水	1.5		--

10

20

【0054】

C. 発泡体例1の調製

発泡体は、プレポリマー成分Aおよびポリオール成分Aを4:1の体積比で、450~700psi(2760~4825kPa)の供給圧でグスマー(Gusmer)発泡機に供給し、室温で硬化させることによって調製される。両方の成分は、粘度を減少させて、よりよい混合を得るために、130~160°F(54~71℃)に予熱される。密度が45ポンド/立方フィート(720kg/m³)より十分に低い発泡体を得られる。

【0055】

D. 発泡体例1Aの調製

発泡体例1Aは、C項に記述したのと同じ一般的な方法を使用して、プレポリマー成分Aおよびポリオール成分1Aから作られる。半硬化乾燥時間(tack free time)は約10秒であり、密度は6.5ポンド/立方フィート(104kg/m³)である。発泡体弾性率(ASTM 1621D)は2000~3000psi(13,800~20,700kPa)である。流量は約60g/sである。

30

【0056】

[実施例2および2A]

A. プレポリマー成分Bの調製

プレポリマー成分Bは、次の成分を使用して、プレポリマー成分Aと同一の一般的な方法で製造される。

【0057】

【表4】

40

成分	質量部	当量	官能基数
HEMA	5.96	131	1
分子量400のポリ(プロピレンオキシド)	5.416	200	2
ポリメリックMDI	53.624	141	3.2
可塑剤 (Platinol(登録商標)79P)	35	—	0

10

【0058】

生じた可塑化されたプレポリマー成分Bは、%NCOが12.93質量%、当量が325、重合度が1.69、Mnが617(可塑剤を除外する。)、そして平均官能基数が1分子(可塑剤を除外する。)あたりイソシアネート基2.92個である。

【0059】

B. ポリオール成分

ポリオール成分Bは、次の成分を混合することによって製造される。

【0060】

20

【表5】

成分	質量部	当量	官能基数
ポリエーテルポリオール (PG 76-120)	18	467.5	3
第一級アミン末端ポリエーテル (ハンツマン製 DA400)	5	200	2
反応性アミン触媒 (DABCO T)	12	146	—
エチレンジアミン開始ポリ(P0)ポリオール (ダウ・ケミカル製 Voranol 391)	48	143.5	4
ギ酸でブロックされた反応性アミン触媒 (エアプロダクツ製 DABCO 8154)	3.5	112	—
反応性アミン触媒 (Polycat(登録商標)15)	5	187	—
有機シリコーン界面活性剤 (Tegostab B-8404)	2	—	—
水	6.5	9	—

30

40

【0061】

ポリオール成分B1は、次の成分を混合することによって調製される。

【0062】

【表6】

成分	質量部	当量	官能基数
ポリエーテルポリオール (PG 76-120)	21	467.5	3
第一級アミン末端ポリエーテル (ハンツマン製 DA400)	5	200	2
反応性アミン触媒 (DABCO T)	12	146	—
エチレンジアミン開始ポリ (PO) ポリオール (ダウ・ケミカル製 Voranol 391)	48	143.5	4
反応性アミン触媒 (Polycat (登録商標) 15)	5	187	1
有機シリコン界面活性剤 (Tegostab B-8404)	2	—	—
水	7	9	—

10

【 0 0 6 3 】

20

C . 発泡体例 2 および 2 A の調製

発泡体例 2 は、実施例 1 に記述した一般的方法で、プレポリマー成分 B とポリオール成分 B を混合することによって調製される。弾性率および応力 (ASTM D 1621 D) は、それぞれ 192 psi (1325 kPa) および 11 psi (76 kPa) である。心部密度は 2.23 ポンド / 立方フート (36.8 kg / m³) である。

【 0 0 6 4 】

発泡体例 2 A は、実施例 1 に記述した一般的方法で、プレポリマー成分 B とポリオール成分 B 1 を混合することによって調製される。発泡体の密度は 45 ポンド / 立方フート (720 kg / m³) 未満である。

【 0 0 6 5 】

30

[実施例 3]

A . プレポリマー成分 C の調製

プレポリマー成分 C は、次の成分を使用して、イソシアナート末端プレポリマー A と同一の一般的方法で作られる。

【 0 0 6 6 】

【 表 7 】

成分	質量部	当量	官能基数
HEMA	6.855	131	1
プロピレングリコール	1.097	38	2
ポリメリックMDI	51.548	141	3.2
可塑剤 (VYCOL UV)	39.5	—	0
有機シリコン界面活性剤 (SPI 202)	1.0	—	—

40

【 0 0 6 7 】

50

生じた可塑化されたプレポリマー成分 C は、% N C O が 1 1 . 9 5 質量 %、当量が 3 5 2、重合度が 1 . 9 7、そして平均官能基数が 1 分子あたりイソシアネート基 2 . 8 5 個である。

【 0 0 6 8 】

B . ポリオール成分 C

ポリオール成分 C は、次の成分を混合することによって作られる。

【 0 0 6 9 】

【 表 8 】

成分	質量部	当量	官能基数
シヨ糖開始ポリ (P0) ポリオール (ダウ・ケミカル製 Voranol 280)	28.5	200.35	7
シヨ糖/グリセリン開始ポリ (P0) ポリオール (ダウ・ケミカル製 Voranol 240-360)	43.5	155.5	4.5
アミン末端ポリエーテル (ダウ・ケミカル製 DA400)	5	200	2
N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビス (アミノエチル)エーテル (ハンツマン製 ZF-10)	9.5	190	—
ジメチル-1,2-(2-アミノエトキシ)エタノール	3	133	—
有機シリコーン界面活性剤 (Tegostab B-8404)	3	—	—
水	7.7	9	—

10

20

【 0 0 7 0 】

C . 発泡体の調製

発泡体例 3 は、実施例 1 に記述した一般的方法で、プレポリマー成分 C およびポリオール成分 C を混合することによって調製される。生じた発泡体は、密度が 4 5 ポンド / 立方フィート (7 2 0 k g / m³) 未満である。

30

【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
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/079340 A1

- (51) International Patent Classification: C09K 3/00, C08G 18/00, C07C 271/00
- (21) International Application Number: PCT/US02/09648
- (22) International Filing Date: 29 March 2002 (29.03.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/280,728 1 April 2001 (01.04.2001) US
- (71) Applicant: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC. [US/US]; Washington St., 1790 Bldg., Midland, MI 48674 (US).
- (72) Inventors: and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): EL-KHATIB, Ali [US/US]; 7814 Theisen, Dearborn, MI 48126 (US); BILLOTTO, Frank [US/US]; 903 High St., Rochester, MI 48307 (US); LEKOVIC, Hazeir [US/US]; 5920 Iloughien, Troy, MI 48098 (US).
- (74) Agent: COHN, Gary, C.; Gary C. Cohn P.L.L.C., 4010 Lake Washington Blvd. NE, Suite 105, Kirkland, WA 98033 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, HK, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, PA, PE, PG, PH, PT, RO, RU, SD, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, 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 02/079340 A1

(54) Title: RIGID POLYURETHANE FOAMS

(57) Abstract: Polyurethane foams are made using a prepolymer that is the reaction product of an organic polyisocyanate, a hydroxy-functional acrylate or methacrylate, and a polyol. This prepolymer is reacted at specified volume ratios and isocyanate indices with a polyol component that includes at least one polyol. The foam is made in the presence of a blowing agent and catalyst. Preferred blowing agents are water and chemical blowing agents that generate carbon dioxide in the reaction. Preferred catalysts have primary or secondary amine groups that allow them to react into the resulting polymer structure, thus decreasing the level of volatile components.

WO 02/079340

PCT/US02/09648

RIGID POLYURETHANE FOAMS

The present invention relates to rigid polyurethane foams, particularly rigid polyurethane foams that are useful as reinforcement materials, such as in the auto industry.

5 Rigid foams have been used in the auto and other industries for a number of purposes. For example, rigid foams have been used for structural reinforcement, preventing corrosion and damping sound and vibration. These foams are typically formed by applying a reactive foam formulation to a part and allowing the formulation to foam in place. The part is often already assembled
10 onto a vehicle when the foam is applied. This means that the foam formulation must be easy to mix and dispense, must cure rapidly before it runs off the part, and preferably initiates curing at moderate temperatures. To minimize worker chemical exposure, the formulation is preferably is low in volatile organic compounds, especially volatile isocyanates and amines. The individual
15 components are preferably storage-stable at room temperature for an extended period.

One foaming system for these applications is based on the prepolymer described by Rizk et al. in U. S. Patent No. 5,817,860. The prepolymer described in that patent is made by reacting an isocyanate with a monofunctional alcohol
20 and a polyol. Foams are made from this prepolymer by reacting it with water. While good quality foam can be made using this approach, it has several drawbacks. First, because the prepolymer is cured with a water stream, the volume ratio of the reactants (prepolymer and water) is often quite high, such as 15:1 or more. Much of the commercially available dispensing equipment cannot
25 handle such high component ratios. Second, in order to get a sufficiently fast reaction with this system, it is often necessary to preheat the components to temperatures of 80°C or more. This increases energy costs, exposes workers to high temperature reactants and reduces the viscosity of the system, thereby promoting run-off.

30 It would therefore be desirable to provide a rigid polyurethane system that can be applied at lower volume ratios and can be applied at lower operating temperatures.

WO 02/079340

PCT/US02/09648

In one aspect, this invention is a method of making a rigid polyurethane foam, comprising mixing a polyisocyanate component with a polyol component in the presence of at least one catalyst for the reaction of a polyol or water with a polyisocyanate and subjecting the mixture to conditions sufficient to cause it to cure to form a polyurethane foam having a bulk density of 45 pounds per cubic foot (720 kg/m³) or less, wherein

- (a) the polyisocyanate component contains an isocyanate-terminated prepolymer made by reacting an excess of an organic polyisocyanate with (i) at least one polyol and (ii) at least one hydroxy-functional acrylate or methacrylate,
- (b) the polyol component containing an effective amount of a blowing agent and isocyanate-reactive materials that have an average functionality of at least 2.3 and include at least one polyol and,
- (c) the volume ratio of the polyisocyanate component to the polyol component is no greater than 10:1, and
- (d) the ratio of isocyanate groups in the polyisocyanate component to the number of isocyanate-reactive groups in the polyol component is from 0.8:1 to 1.5:1.

In a second aspect, this invention is an isocyanate-terminated prepolymer which is the reaction product of an excess of an organic polyisocyanate with (i) at least one polyol and (ii) at least one hydroxy-functional acrylate or methacrylate.

- In a third aspect, this invention is a reactive system comprising
- (a) a polyisocyanate component that contains an isocyanate-terminated prepolymer made by reacting an excess of an organic polyisocyanate with (i) at least one polyol and (ii) at least one hydroxy-functional acrylate or methacrylate,
 - (b) a polyol component containing an effective amount of a blowing agent and isocyanate-reactive materials that have an average functionality of at least 2.3 and include at least one polyol,

wherein the system is further characterized by

- (c) a volume ratio of polyisocyanate component to polyol component of no greater than 10:1,
- (d) a ratio of isocyanate groups in the polyisocyanate component to isocyanate-reactive groups in the polyol component from 0.8:1 to 1.5:1 and
- (e) at least one of the polyisocyanate component or the polyol component containing a catalyst for the reaction of an isocyanate with a polyol or water.

WO 02/079340

PCT/US02/09648

The process of this invention provides a method by which rigid polyurethane foam can be prepared at convenient mix ratios and at moderate operating temperatures while still allowing the formulation to cure quickly into good quality foam. The method and resulting foam is especially suitable for making foamed-in-place reinforcing and sound- or vibration-dampening foam, especially for automotive applications, as it is easily foamed in place where reinforcement is needed.

The polyisocyanate component comprises an isocyanate-terminated prepolymer that is made from an excess of an organic polyisocyanate, a hydroxy-functional acrylate or methacrylate, and a polyol. The equivalent ratio of the hydroxy-functional acrylate or methacrylate to polyol is advantageously from 0.5:1, preferably from 0.75:1 and more preferably from 1.25:1 to 4:1, preferably to 3:1, even more preferably to 2:1. The total number of equivalents of hydroxy-functional acrylate or methacrylate plus polyol(s) to the equivalents of starting organic polyisocyanate is advantageously such that the prepolymer has an isocyanate equivalent weight of from 150, preferably from 175, to 500, preferably to 350, more preferably to 250. These isocyanate equivalent weights correspond to NCO contents of from 28-8.4%, preferably from 24-12%, more preferably from 24-16.8%.

Suitable polyisocyanates that can be used in preparing the prepolymer include aromatic, aliphatic and cycloaliphatic polyisocyanates. Aromatic polyisocyanates are generally preferred based on cost, availability and properties, although aliphatic polyisocyanates are preferred in instances where stability to light is important. Exemplary polyisocyanates include, for example, m-phenylene diisocyanate, 2,4- and/or 2,6-toluene diisocyanate (TDI), the various isomers of diphenylmethanediisocyanate (MDI), hexamethylene-1,6-diisocyanate, tetramethylene-1,4-diisocyanate, cyclohexane-1,4-diisocyanate, hexahydrotoluene diisocyanate, hydrogenated MDI (H₁₂ MDI), naphthylene-1,5-diisocyanate, methoxyphenyl-2,4-diisocyanate, 4,4'-biphenylene diisocyanate, 3,3'-dimethoxy-4,4'-biphenyl diisocyanate, 3,3'-dimethyldiphenylmethane-4,4'-diisocyanate, 4,4',4''-triphenylmethane diisocyanate, polymethylene polyphenylisocyanates, hydrogenated polymethylene polyphenylisocyanates, toluene-2,4,6-triisocyanate, and 4,4'-dimethyldiphenylmethane-2,2',5,5'-tetraisocyanate. Preferred polyisocyanates include TDI, MDI and the so-called polymeric MDI products, which are a mixture of polymethylene polyphenylene isocyanates in monomeric

WO 02/079340

PCT/US02/09648

MDI. Especially suitable polymeric MDI products have a free MDI content of from 5 to 40% by weight, more preferably 10 to 25% by weight, and have an average functionality (number of isocyanate groups per molecule) of 2.7 to 4.0, more preferably 2.8 to 3.4. Such polymeric MDI products are available from The Dow Chemical Company under the trade name PAPI®.

Hydroxy-functional acrylates and methacrylates contain an acrylate ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$) or methacrylate ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-$) group and an isocyanate-reactive hydroxyl group. Suitable hydroxy-functional acrylates and methacrylates include 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 4-hydroxy-n-butyl acrylate, 2-hydroxy-n-butyl acrylate, 2-hydroxy-n-butyl methacrylate, 4-hydroxy-n-butyl methacrylate, poly(oxyethylene)- and/or poly(oxypropylene)- esters of acrylic or methacrylic acid, wherein the number of oxyethylene and/or oxypropylene groups is preferably from 2 to 10, and the like. Of the foregoing, the methacrylates are preferred, especially when the polyol component contains primary amine compounds. HEMA is especially preferred.

The polyol(s) used in making the isocyanate-terminated prepolymer has an average at least 2, 2 to 6, especially 2 to 3 and even more especially 2 to 2.5 hydroxyl groups per molecule (functionality). The equivalent weight per hydroxyl group can vary widely, so long as the prepolymer has the desired equivalent weight. The equivalent weight of each polyol may range from 31 to 1500 or more, but is preferably below 500, more preferably below 300 and even more preferably 200 or below.

Suitable polyols for use in making the isocyanate-terminated prepolymer include compounds such as alkylene glycols (e.g., ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butane diol, 1,6-hexanediol and the like), glycol ethers (such as diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol and the like), glycerine, trimethylolpropane, tertiary amine-containing polyols such as triethanolamine, triisopropanolamine, and ethylene oxide and/or propylene oxide adducts of ethylene diamine, toluene diamine and the like, polyether polyols, polyester polyols, and the like. Among the suitable polyether polyols are polymers of alkylene oxides such as ethylene oxide, propylene oxide and 1,2-butylene oxide or mixtures of such alkylene oxides. Preferred polyethers are polypropylene oxides or polymers of a mixture of propylene oxide and a small amount (up to 12 weight

WO 02/079340

PCT/US02/09648

percent) ethylene oxide. These preferred polyethers can be capped with up to 30% by weight ethylene oxide.

Polyester polyols are also suitable in making the prepolymer. These polyester polyols include reaction products of polyols, preferably diols, with polycarboxylic acids or their anhydrides, preferably dicarboxylic acids or dicarboxylic acid anhydrides. The polycarboxylic acids or anhydrides may be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and/or heterocyclic and may be substituted, such as with halogen atoms. The polycarboxylic acids may be unsaturated. Examples of these polycarboxylic acids include succinic acid, adipic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, trimellitic anhydride, phthalic anhydride, maleic acid, maleic acid anhydride and fumaric acid. The polyols used in making the polyester polyols preferably have an equivalent weight of 150 or less and include ethylene glycol, 1,2- and 1,3-propylene glycol, 1,4- and 2,3-butane diol, 1,6-hexane diol, 1,8-octane diol, neopentyl glycol, cyclohexane dimethanol, 2-methyl-1,3-propane diol, glycerine, trimethylol propane, 1,2,6-hexane triol, 1,2,4-butane triol, trimethylolethane, pentaerythritol, quinitol, mannitol, sorbitol, methyl glycoside, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, dibutylene glycol and the like. Polycaprolactone polyols such as those sold by The Dow Chemical Company under the trade name "Tone" are also useful.

Preferred polyols for making the prepolymer are alkylene glycols, glycol ethers of up to 75 equivalent weight, glycerine, trimethylolpropane, triethanolamine, triisopropanolamine, and poly(propylene oxide) polyols of up to 200 equivalent weight.

The prepolymer is conveniently prepared by mixing the organic polyisocyanate, hydroxy-functional acrylate or methacrylate and polyol and subjecting the mixture to conditions such that the isocyanate and hydroxyl groups react to form the prepolymer. Generally, the reaction time is at least 10 minutes to at most 48 hours. The temperature of the mixing and reaction step may vary over a large range, but generally is limited so that reactants do not decompose, the acrylate or methacrylate groups do not polymerize to any significant extent and the reaction proceeds at a practicable rate. A preferred temperature is from 20-75°C. The reactants are generally contacted under a dry atmosphere and preferably under nitrogen or other inert atmosphere. It is preferred to prepare the prepolymer in the absence of materials and conditions such as free radical

WO 02/079340

PCT/US02/09648

initiators that promote the polymerization of the acrylate and/or methacrylate groups.

A catalyst may be and preferably is used in making the prepolymer. Suitable catalysts include those described by U.S. Pat. No. 4,390,645.

- 5 Representative catalysts include: (a) tertiary amines, such as trimethylamine, triethylamine, N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine, N,N-dimethylbenzylamine, N,N-dimethylethanolamine, N,N,N',N'-tetramethyl-1,4-butanediamine, N,N-dimethylpiperazine, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octane, bis(dimethylaminoethyl)ether, bis(2-dimethylaminoethyl) ether, morpholine, 4,4'-
- 10 (oxydi-2,1-ethanediyl)bis and triethylenediamine;
- (b) tertiary phosphines, such as trialkylphosphines and dialkylbenzylphosphines;
- (c) chelates of various metals, such as those which can be obtained from acetylacetone, benzoylacetone, trifluoroacetyl acetone, ethyl acetoacetate and the like with metals such as Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co
- 15 and Ni;
- (d) acidic metal salts of strong acids, such as ferric chloride, stannic chloride, stannous chloride, antimony trichloride, bismuth nitrate and bismuth chloride;
- (e) strong bases, such as alkali and alkaline earth metal hydroxides, alkoxides and phenoxides;
- 20 (f) alcoholates and phenolates of various metals, such as $Ti(OR)_4$, $Sn(OR)_4$ and $Al(OR)_3$, wherein R is alkyl or aryl, and the reaction products of the alcoholates with carboxylic acids, beta-diketones and 2-(N,N-dialkylamino)alcohols;
- (g) salts of organic acids with a variety of metals, such as alkali metals, alkaline earth metals, Al, Sn, Pb, Mn, Co, Ni and Cu including, for example, sodium
- 25 acetate, stannous octoate, stannous oleate, lead octoate, metallic driers, such as manganese and cobalt naphthenate; and
- (h) organometallic derivatives of tetravalent tin, trivalent and pentavalent As, Sb and Bi and metal carbonyls of iron and cobalt.

Catalysts are typically used in small amounts. For example, the total

30 amount of catalyst used in making the prepolymer composition may be 0.0015 to 5, preferably from 0.01 to 1 percent by weight.

The isocyanate component may contain a plasticizer. The plasticizer may also be added after the prepolymer is made, or may be present during its formation. A plasticizer may perform several functions, such as reducing the

35 prepolymer viscosity so it is easier to process and handle, modifying the rate of the

WO 02/079340

PCT/US02/09648

foaming reaction, or softening or otherwise modifying the physical properties of the resulting polyurethane foam. The plasticizer is generally devoid of groups that react with the organic polyisocyanate, hydroxy-functional acrylate or methacrylate and polyol. Examples of plasticizers include phthalates (e.g., dioctyl phthalate, diisooctyl phthalate, dimethyl phthalate, dibutyl phthalate and mixtures of phthalates, such as those sold by BASF Corporation, Mt Olive, NJ, under the trade name PLATINOL™ (such as Platinol™ 79P)), phosphates (e.g., tributyl phosphate, triphenyl phosphate and cresyl diphenyl phosphate), chlorinated biphenyls, and aromatic oils such as VYCUL™ U-V (sold by Crowley Chemicals) and Jayflex™ L9P (sold by Exxon Chemicals). The amount of plasticizer, when employed, may range over a wide range depending on the foam properties desired. Generally, the plasticizer, when present, ranges from 1 percent to at most 50, preferably from 15 to 45 percent by weight of the polyisocyanate composition.

The prepolymer composition may also be made in the presence of a surfactant, such as those described by U.S. Pat. No. 4,390,645. The surfactant is typically used if desired to help compatibilize the other components used in making the prepolymer. In addition, the surfactant may be one that plays a beneficial role in forming a foam from the prepolymer. Examples of surfactants include nonionic surfactants and wetting agents, such as those prepared by the sequential addition of propylene oxide and then ethylene oxide to propylene glycol, solid or liquid organosilicones, polyethylene glycol ethers of long chain alcohols, tertiary amine or alkylamine salts of long chain alkyl acid sulfate esters, alkyl sulfonic esters and alkyl arylsulfonic acids. The surfactants prepared by the sequential addition of propylene oxide and then ethylene oxide to propylene glycol are preferred, as are the solid or liquid organosilicones. Non-hydrolyzable liquid organosilicones are more preferred. When a surfactant is used, it is typically present in an amount of 0.0015 to 1 percent by weight of the prepolymer component.

The fully formulated isocyanate component advantageously has an isocyanate equivalent weight of from 150, preferably from 175, to 750, preferably to 500, more preferably to 400. The isocyanate functionality (exclusive of non-reactive materials such as plasticizers, surfactants and the like) is advantageously at least 2.0, preferably at least 2.5, to 4.0, preferably to 3.5, more preferably to 3.2 isocyanate groups/molecule on average.

WO 02/079340

PCT/US02/09648

The isocyanate component also preferably contains less than 25%, more preferably less than 12%, especially 10% by weight or less of monomeric diisocyanates. By "monomeric diisocyanates", it is meant isocyanate compounds that do not contain urethane, urea, biuret or carbodiimide linkages, that have a molecular weight of 300 or less or which are otherwise formed in the reaction of two or more isocyanate-containing compounds. Having such a low monomeric diisocyanate content substantially reduces the risks of polyisocyanate inhalation exposure, so costly engineering controls such as downdraft ventilation can be substantially reduced or potentially eliminated.

The polyol component includes (i) a polyol or mixture of polyols and (ii) an effective amount of a blowing agent. The polyol component will most typically include a blend of two or more different polyols. The functionality (average number of isocyanate-reactive groups/molecule) of the polyol component (including polyols and amine-functional compounds as described below, but exclusive of non-isocyanate reactive materials, reactive catalysts as described below and water, if present) is at least 2.3.

Suitable polyols are compounds having at least two isocyanate-reactive hydroxyl groups per molecule, provided that the polyol component has an average functionality of at least 2.3, preferably at least 2.5, to 6.0, preferably to 4.0. The functionality of the individual polyols preferably ranges from 2 to 12, more preferably from 2 to 8. As is discussed more fully below, mixtures of two or more polyols together with other isocyanate-reactive compounds are preferred. The hydroxyl equivalent weight of the individual polyols may range from 31 to 2000 or more. However, the equivalent weight of the polyol component as a whole is selected such that when the ratio of isocyanate groups in the polyisocyanate component to the number of isocyanate-reactive groups in the polyol component is from 0.8:1 to 1.5:1, the volume ratio of polyisocyanate to polyol component is no greater than 10:1. Preferably, the hydroxyl equivalent weight of the individual polyols is from 31 to 500, more preferably from 31 to 250, even more preferably from 31 to 200.

Among the suitable polyols are those described above with respect to the isocyanate-terminated prepolymer.

It is preferred that the polyol component includes at least a small amount of a tertiary amine-containing polyol and/or an amine-functional compound. The presence of these materials tends to increase the reactivity of the polyol

WO 02/079340

PCT/US02/09648

component during the early stages of its reaction with the polyisocyanate component. This in turn helps the reaction mixture to build viscosity more quickly when first mixed and applied without unduly decreasing cream time, and thus reduces run-off or leakage.

5 Such tertiary amine-containing polyols include, for example, triisopropanol amine, triethanolamine and ethylene and/or propylene oxide adducts of ethylene diamine, toluene diamine or aminoethylpiperazine having a molecular weight of up to 800, preferably up to 400. When present, tertiary amine-containing polyols may constitute a minor or a major component of the polyol component. (In this
10 invention, a "major" or "main" amount or a "major" or "main" component is one constituting at least 50 weight percent of the polyol component as a whole.) For example, the tertiary amine-containing polyol may constitute from 1 to 80% by weight of the polyol component.

The amine-functional compound is a compound having at least two
15 isocyanate-reactive groups, of which at least one is a primary or secondary amine group. Among these are monoethanolamine, diethanolamine, monoisopropanol amine, diisopropanol amine and the like, and aliphatic polyamines such as aminoethylpiperazine. Also included among these compounds are the so-called aminated polyethers in which all or a portion of the hydroxyl groups of a polyether
20 polyol are converted to primary or secondary amine groups. Suitable such aminated polyethers are sold by Huntsman Chemicals under the trade name JEFFAMINE®. Typical conversions of hydroxyl to amine groups for these commercial materials range from 70-95%, and thus these commercial products contain some residual hydroxyl groups in addition to the amine groups. Preferred
25 among the aminated polyethers are those having a weight per isocyanate-reactive group of 100-1700 daltons, especially 100-250 daltons, and having 2-4 isocyanate-reactive groups per molecule.

These amine-functional compounds advantageously constitute no greater than 10 weight percent, preferably from 0.25 to 7.5 weight percent of the total
30 weight of the polyol component.

In order to impart toughness to the foam, a minor amount of a high (i.e. 800 or higher, preferably 1500-3000) equivalent weight polyol may be added to the polyol component, as well. This high equivalent weight polyol is preferably a polyether polyol having two to three hydroxyl groups per molecule. It more
35 preferably is a poly(propylene oxide) that may be end-capped with up to 30% (by

WO 02/079340

PCT/US02/09648

weight of the polyol) of poly(ethylene oxide). The high equivalent weight polyol may contain dispersed polymer particles. These materials are commercially known and are commonly referred to as "polymer polyols" (or, sometimes "copolymer polyols"). The dispersed polymer particles may be, for example, polymers of a vinyl monomer (such as styrene, acrylonitrile or styrene-acrylonitrile particles), polyurea particles or polyurethane particles. Polymer or copolymer polyols containing from 2 to 50% or more by weight dispersed polymer particles are suitable. When used, this polymer or copolymer polyol may constitute up to 45%, preferably from 5 to 40%, of the weight of all isocyanate-reactive materials in the polyol component.

The polyol component also contains a blowing agent. Although physical blowing agents such as fluorocarbons, hydrofluorocarbons, chlorocarbons, chlorofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons can be used, the preferred blowing agents are chemical blowing agents that produce carbon dioxide during the foaming reaction. Among these chemical blowing agents are materials such as formate-blocked amines and water. The formate-blocked amines decompose under the foaming conditions to produce carbon dioxide. Water reacts with the polyisocyanate to form carbon dioxide gas that causes the reaction mixture to expand. The blowing agent is used in an amount sufficient to provide the foam with the aforementioned densities. When water is used as the blowing agent, 0.5 to 10, preferably from 3 to 8 parts by weight are used per 100 parts of polyol component.

Some preferred polyol mixtures for use in the polyol component include:

- A. A mixture of a 2-3 functional non-amine-initiated polyether polyol of equivalent weight 200-500 as a main component, a 4-8 functional non-amine-initiated polyether polyol of equivalent weight of 250 or below, and an amine-initiated polyether polyol of equivalent weight of 200 or below. This may optionally contain up to 10 weight percent (based on the total weight of the polyol component) of an amine-functional compound. The amine-functional compound is preferably an amine-terminated polyether.
- B. A mixture of an amine-initiated polyether polyol of equivalent weight of 200 or below as a main component, up to 10 weight percent (based on the total weight of the polyol component) of an amine-functional compound, and at least one 2-3 functional non-amine-initiated

WO 02/079340

PCT/US02/09648

polyether polyol of equivalent weight 75-500. The amine-functional compound is preferably an amine-terminated polyether.

C. A 4-8 functional non-amine-initiated polyether polyol of equivalent weight of 250 or below as a main component, and an amine-functional compound of equivalent weight of 200 or below. The amine-functional compound is preferably an amine-terminated polyether. This formulation may also contain minor quantities (up to 40% by weight of the polyol component) of least one 2-3 functional non-amine-initiated polyether polyol of equivalent weight 75-500.

All of these preferred polyol mixtures are preferably formulated into a polyol component that includes water and/or CO₂-producing chemical blowing agent and a reactive amine catalyst. Note that certain blocked amines, such as formic-acid blocked amine will perform the function of catalyzing the reaction as well as acting as a blowing agent through the generation of CO₂.

To form a foam, the polyol component is mixed with the isocyanate component in the presence of a catalyst for the reaction of the polyol or water with an isocyanate. Most typically, this catalyst will be incorporated into the polyol component. Suitable catalysts are described above with respect to the making of the prepolymer. However, tertiary amine catalysts are preferred, and especially preferred are the so-called "reactive" amine catalysts that contain a hydroxyl or primary or secondary amine group that can react with an isocyanate to become chemically bonded into the foam. Among these especially preferred catalysts are N,N,N-trimethyl-N-hydroxyethyl-bis (aminoethyl) ether (available from Huntsman Chemical under the trade name ZF-10) and dimethyl 1-2 (2-aminoethoxy) ethanol (available from Nitrol-Europe under the trade name NP-70), and those sold by Air Products under the trade names Dabco™ 8154 and Dabco™ T.

The amount of catalyst is selected to provide a desired reaction rate. The amount that is used will depend somewhat on the particular catalyst. Generally, the amounts described before with respect to the making of the prepolymer are suitable. However, when the preferred reactive amine catalysts are used, somewhat greater amounts can be used. For these reactive amine catalysts, the amount used preferably ranges from 1 to 15, more preferably from 2 to 13 percent of the total weight of the polyol component.

WO 02/079340

PCT/US02/09648

In addition, the polyol component and/or the prepolymer component can contain various auxiliary components as may be useful in making a rigid foam, such as surfactants, fillers, colorants, odor masks, flame retardants, biocides, antioxidants, UV stabilizers, antistatic agents, thixotropic agents and cell

5 openers.

Suitable surfactants include commercially available polysiloxane/polyether copolymers such as Tegostab (trademark of Goldschmidt Chemical Corp.) B-8462 and B-8404, and DC-198 and DC-5043 surfactants, available from Dow Corning.

10 Examples of suitable flame retardants include phosphorous compounds, halogen-containing compounds and melamine.

Examples of fillers and pigments include calcium carbonate, titanium dioxide, iron oxide, chromium oxide, azo/diazo dyes, phthalocyanines, dioxazines and carbon black.

15 Examples of UV stabilizers include hydroxybenzotriazoles, zinc dibutyl thiocarbamate, 2,6-ditertiarybutyl catechol, hydroxybenzophenones, hindered amines and phosphites.

Examples of cell openers include silicon-based antifoamers, waxes, finely divided solids, liquid perfluorocarbons, paraffin oils and long chain fatty acids.

20 The foregoing additives are generally used in small amounts, such as from 0.01 percent to 1 percent by weight of the polyisocyanate component.

Foam according to the invention is prepared by mixing the polyol and polyisocyanate components and allowing the reactants to react and form a foam. Although this invention is not limited to any theory, it is believed that as the prepolymer reacts with the polyol component, the heat that is released causes the
25 acrylate and/or methacrylate groups to polymerize, thus forming bridges between the prepolymer molecules and contributing to the overall network of the polymer in the cured foam. An advantage of this invention is that the reaction proceeds rapidly when the components are mixed at ambient to moderately elevated temperatures, such as from 20 to 70°C, preferably from 35-65°C. This simplifies
30 handling and applying the foam. Another advantage of the invention is that because of the low volume ratios of the polyol and isocyanate components, a variety of commonly available mixing and dispensing equipment can be used. In the applications of particular interest, the mixed isocyanate and polyol components are dispensed onto a part or assemblage where localized
35 reinforcement, corrosion protection, sound insulation or vibration dampening is

WO 02/079340

PCT/US02/09648

desired. The formulation then cures in place, generally without the further application of additional heat or energy for curing, although heating can be used if desired to speed the cure. Alternately, the foam can be formed separately and then glued or otherwise attached to the structural member. It is usually not
5 necessary to apply heat to effect a full expansion and cure.

In making a foam, the ratios of the two components are advantageously selected so as to provide an isocyanate index (ratio of NCO to isocyanate-reactive groups) of 0.8, preferably 0.9, more preferably 0.95, to 1.5, preferably to 1.25, more preferably to 1.15. The polyol component and the isocyanate component are mixed
10 in a volume ratio of less than 10:1, preferably from 1:2 to 8:1, more preferably a 1:1.5 to 6:1, even more preferably from 1:1 to 4:1. The density of the product foam is no greater than 45 pounds/cubic foot (720 kg/m³), and preferably is from 1 (16), more preferably from 2 (32), even more preferably from 4 (64) pcf (kg/m³) to 30 (480), more preferably to 20 (320), even more preferably to 15 (240) pcf (kg/m³).

The foam of the invention can be used in a variety of applications to structurally stiffen or reinforce areas to which it is applied. Load beams, pillars, rocker panels, roof rails and headers, cross members, and the like are examples of automotive body structural components that benefit from reinforcement from the foam of this invention. Many of these components are hollow or otherwise define
15 a cavity. In some instances, the entire cavity will be filled by the foam. In other instances, the cavity may be only partially filled to provide increased stiffness or reinforcement in some localized area. In other instances, the foam of the invention may be applied to an area where two structural members meet, such as where vertical structural members meet horizontal structural members.

The following examples are provided to illustrate the invention, but are not intended to limit the scope thereof. All parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.
25

30 Examples 1 and 1A

A. Preparation of Prepolymer Component A

Prepolymer Component A is made by mixing the following components together under a nitrogen atmosphere and heating at 55°C until a constant NCO content is obtained:

WO 02/079340

PCT/US02/09648

Component	Parts by Weight	Equivalent Weight	Functionality
HEMA	4.5	131	1
400 MW Poly(propylene oxide)	5.5	200	2
Polymeric MDI	56.5	141	3.2
Plasticizer (Jayflex™L9P)	32.475	--	0
Organosilicone Surfactant (SPI 202, from SPI Products)	1.0	--	Surfactant
Benzoyl Chloride	0.025	--	Stabilizer

The resulting plasticized Prepolymer Component A has a % NCO of 14.24 weight percent, an equivalent weight of 295, a degree of polymerization of 1.55, a M_n of 597 and an average functionality of 3.04 isocyanate groups/molecule.

B. Polyol Components A and A1

- 5 Polyol Component A is made by mixing the following components:

Component	Parts by Weight	Equivalent Weight	Functionality
Sucrose-Initiated Poly (PO) polyol (Voranol 280, Dow Chemical)	12.6	200.35	7
Formic acid-blocked amine catalyst (DABCO 8154, from Air Products)	10	112	Catalyst and chemical blowing agent
Polyether polyol (PG 76-120, from Arch Chemicals)	67.350	467.5	3
Reactive amine catalyst (DABCO T, from Air Products)	8.5	146	--

WO 02/079340

PCT/US02/09648

Ethylene diamine-initiated poly (PO) polyol (Voranol 391, Dow Chemical)	0.55	143.5	4
Organosilicone Surfactant (Tegostab B-8404, Goldschmidt)	1	--	--

Polyol Component A1 is made by mixing the following ingredients:

Component	Parts by Weight	Equivalent Weight	Functionality
Amine-terminated polyether (Jeffamine T403, from Huntsman)	13.4	156	3
Amine-initiated polyether (Voranol 800 from Dow Chemical)	43.1	70	4
Ethylene diamine-initiated Polyether Poly(PO) polyol (Voranol 391, from Dow Chemical)	40	143.5	4
Reactive Amine Catalyst (DABCO T)	5	146	--
Catalyst (SPI 847 from Specialty Products International)	5	-----	
Organosilicone Surfactant (Tegostab B-8404)	2	--	--
Water	1.5		--

WO 02/079340

PCT/US02/09648

C. Preparation of Foam Example 1

Foam is prepared by dispensing Prepolymer Component A and Polyol Component A at a 4:1 volume ratio on a Gusmer foaming machine at a dispensing pressure of 450-700 psi (2760-4825 kPa), and allowing to cure at room temperature. Both components are preheated to 130-160°F (54-71°C) to reduce the viscosity and obtain better mixing. A foam having a density well below 45 pounds per cubic foot (720 kg/m³) is obtained.

D. Preparation of Foam Example 1A

Foam Example 1A is made from Prepolymer Component A and Polyol Component 1A using the same general method as described in part C. Tack free time is around 10 seconds and density is 6.5 pounds/cubic foot (104 kg/m³). The foam modulus (ASTM 1621D) is between 2000 and 3000 psi (13,800-20,700 kPa). Flow rate is about 60 g/s.

Examples 2 and 2AA. Preparation of Prepolymer Component B

Prepolymer Component B is made in the same general manner as Prepolymer Component A, using the following ingredients:

Component	Parts by Weight	Equivalent Weight	Functionality
HEMA	5.96	131	1
400 MW Poly(propylene oxide)	5.416	200	2
Polymeric MDI	53.624	141	3.2
Plasticizer (Platinol™79P)	35	--	0

The resulting plasticized Prepolymer Component B has a % NCO of 12.93 weight percent, an equivalent weight of 325, a degree of polymerization of 1.69, a M_n of 617 (exclusive of plasticizer) and an average functionality of 2.92 isocyanate groups/molecule (exclusive of plasticizer).

WO 02/079340

PCT/US02/09648

B. Polyol Components

Polyol Component B is made by mixing the following components:

Component	Parts by Weight	Equivalent Weight	Functionality
Polyether Polyol (PG 76-120)	18	467.5	3
Primary Amine-Terminated Polyether (DA400, from Huntsman)	5	200	2
Reactive Amine Catalyst (DABCO T)	12	146	--
Ethylene diamine-initiated poly (PO) polyol (Voranol 391, from Dow Chemical)	48	143.5	4
Formic acid-blocked reactive amine catalyst (DABCO 8154, Air Products)	3.5	112	--
Reactive Amine Catalyst (Polycat™15)	5	187	--
Organosilicone Surfactant (Tegostab B-8404)	2	--	--
Water	6.5	9	--

WO 02/079340

PCT/US02/09648

Polyol Component B1 is prepared by mixing the following components:

Component	Parts by Weight	Equivalent Weight	Functionality
Polyether Polyol (PG 76-120)	21	467.5	3
Primary Amine-Terminated Polyether (DA400, from Huntsman)	5	200	2
Reactive Amine Catalyst (DABCO T)	12	146	--
Ethylene diamine-initiated poly (PO) polyol (Voranol 391, from Dow Chemical)	48	143.5	4
Reactive Amine Catalyst (Polycat™15)	5	187	1
Organosilicone Surfactant (Tegostab B-8404)	2	--	--
Water	7	9	--

C. Preparation of Foam Samples 2 and 2A

Foam Example 2 is prepared by mixing Prepolymer Component B and

- 5 Polyol Component B in the general manner described in Example 1. Modulus and stress (ASTM D1621D) are 192 psi (1325 kPa) and 11 psi (76 kPa), respectively. Core density is 2.23 pounds/cubic foot (36.8 kg/m³).

- 10 Foam Example 2A is prepared by mixing Prepolymer Component B and Polyol Component B1 in the general manner described in Example 1. The density of the foam is below 45 pounds per cubic foot (720 kg/m³).

WO 02/079340

PCT/US02/09648

Example 3A. Preparation of Prepolymer Component C

Prepolymer Component C is made in the same general manner as

- 5 Isocyanate-Terminated Prepolymer A, using the following ingredients:

Component	Parts by Weight	Equivalent Weight	Functionality
HEMA	6.855	131	1
Propylene glycol	1.097	38	2
Polymeric MDI	51.548	141	3.2
Plasticizer (VYCOL UV)	39.5	--	0
Organosilicone Surfactant (SPI 202)	1.0	--	--

The resulting plasticized Prepolymer Component C has a % NCO of 11.95 weight percent, an equivalent weight of 352, a degree of polymerization of 1.97 and an average functionality of 2.85 isocyanate groups/molecule.

10 B. Polyol Component C

Polyol Component C is made by mixing the following components:

Component	Parts by Weight	Equivalent Weight	Functionality
Sucrose-Initiated Poly (PO) polyol (Voranol 280 from Dow Chemical)	28.5	200.35	7
Sucrose/Glycerine-Initiated Poly(PO) polyol (Voranol 240-360 from Dow Chemical)	43.5	155.5	4.5
Amine-terminated polyether (DA400 from Dow Chemical)	5	200	2

WO 02/079340

PCT/US02/09648

N,N,N'-trimethyl-N'-hydroxyethyl bis(aminoethyl) ether (ZF-10, from Huntsman)	9.5	190	--
Dimethyl-1,2-(2-aminoethoxy)ethanol	3	133	--
Organosilicone Surfactant (Tegostab B-8404)	3	--	--
Water	7.7	9	--

C. Foam Preparation

Foam Example 3 is prepared by mixing Prepolymer Component C and Polyol Component C in the general manner described in Example 1. The resulting
5 foam has a density of below 45 pounds per cubic foot (720 kg/m³).

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method of making a rigid polyurethane foam, comprising mixing a polyisocyanate component with a polyol component in the presence of at least one catalyst for the reaction of a polyol or water with a polyisocyanate and subjecting the mixture to conditions sufficient to cure to form a polyurethane foam having a bulk density of 45 pounds per cubic foot (720 kg/m³) or less, wherein
 - (a) the polyisocyanate component contains an isocyanate-terminated prepolymer made by reacting an excess of an organic polyisocyanate with (i) at least one polyol and (ii) at least one hydroxy-functional acrylate or methacrylate,
 - (b) the polyol component contains an effective amount of a blowing agent and isocyanate-reactive materials have an average functionality of at least 2.3 and include at least one polyol and,
 - (c) the volume ratio of the polyisocyanate component to polyol component is no greater than 10:1, and
 - (d) the ratio of isocyanate groups in the polyisocyanate component to the number of isocyanate-reactive groups in the polyol component is from 0.8:1 to 1.5:1.
2. The method of claim 1 wherein the volume ratio of polyisocyanate component to polyol component is 1:1.5 to 6:1.
3. The method of claim 1 wherein the polyol component and the prepolymer component are at a temperature of no greater than 71°C when mixed.
4. The method of claim 1 wherein the hydroxy-functional acrylate or methacrylate is a methacrylate.
5. The method of claim 1 wherein at least one polyol in the polyol component contains a tertiary amine group.
6. The method of claim 1 wherein the catalyst includes a reactive amine catalyst.
7. The method of claim 1 wherein the blowing agent is water or a chemical blowing agent that releases CO₂.
8. An isocyanate-terminated prepolymer which is the reaction product of an excess of an organic polyisocyanate with (i) at least one polyol and (ii) at least one hydroxy-functional acrylate or methacrylate.
9. The prepolymer of claim 8 which has an isocyanate-equivalent weight of 150 to 500.

WO 02/079340

PCT/US02/09648

10. The prepolymer of claim 8 wherein the organic polyisocyanate is MDI or a polymeric MDI.
11. The prepolymer of claim 10 wherein the hydroxy-functional acrylate or methacrylate is hydroxyethyl methacrylate.
12. A reactive system comprising
 - (a) a polyisocyanate component that contains an isocyanate-terminated prepolymer made by reacting an excess of an organic polyisocyanate with (i) at least one polyol and (ii) at least one hydroxy-functional acrylate or methacrylate,
 - (b) a polyol component containing an effective amount of a blowing agent and isocyanate-reactive materials that have an average functionality of at least 2.3 and include at least one polyol and,wherein the system is further characterized by
 - (i) a volume ratio of polyisocyanate component to polyol component of no greater than 10:1,
 - (ii) a ratio of isocyanate groups in the polyisocyanate component to isocyanate-reactive groups in the polyol component from 0.8:1 to 1.5:1 and
 - (iii) at least one of the polyisocyanate component or the polyol component containing a catalyst for the reaction of an isocyanate with a polyol or water.
13. The reactive system of claim 12 wherein the volume ratio of polyisocyanate component to polyol component is 1:1.5 to 6:1.
14. The reactive system of claim 13 wherein the hydroxy-functional acrylate or methacrylate is a methacrylate.
15. The reactive system of claim 14 wherein the hydroxy-functional acrylate or methacrylate is hydroxyethyl methacrylate.
16. The reactive system of claim 12 wherein at least one polyol in the polyol component contains a tertiary amine group.
17. The reactive system of claim 12 wherein the catalyst includes a reactive amine catalyst.
18. The reactive system of claim 12 wherein the blowing agent is water or a chemical blowing agent that releases CO₂.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/09648									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C09K 3/00; C08G 18/00; C07C 271/00 US CL : 516/115, 131; 521/159; C07C 271/00 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) U.S. : 516/115, 131; 521/159; C07C 271/00 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 practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,817,860 A (RIZK et al) 06 October 1998 (06.10.1998) column 2, line 6-column 3, line 2, column 4, line 35-column 5, line 64, column 8, line 33-column 9, line 55.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4,312,972 A (KHANNA) 26 January 1982 (26.01.1982) column 3, line 4-column 5, line 11, column 8, lines 17-19, column 8, line 27-column 9, line 38.</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 5,817,860 A (RIZK et al) 06 October 1998 (06.10.1998) column 2, line 6-column 3, line 2, column 4, line 35-column 5, line 64, column 8, line 33-column 9, line 55.	1-18	Y	US 4,312,972 A (KHANNA) 26 January 1982 (26.01.1982) column 3, line 4-column 5, line 11, column 8, lines 17-19, column 8, line 27-column 9, line 38.	1-8
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	US 5,817,860 A (RIZK et al) 06 October 1998 (06.10.1998) column 2, line 6-column 3, line 2, column 4, line 35-column 5, line 64, column 8, line 33-column 9, line 55.	1-18									
Y	US 4,312,972 A (KHANNA) 26 January 1982 (26.01.1982) column 3, line 4-column 5, line 11, column 8, lines 17-19, column 8, line 27-column 9, line 38.	1-8									
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.											
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent 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 </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family										
Date of the actual completion of the international search 21 July 2002 (21.07.2002)		Date of mailing of the international search report 12 SEP 2002									
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Paul A. Zucker Telephone No. 703-308-1235									

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US02/09648

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:
CAS ONLINE

search terms: foam, polyisocyanate, ?acrylate, polyol, amine, MDI

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,ZM,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,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,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 エル - カーティブ , アリ

アメリカ合衆国 , ミネソタ 4 8 1 2 6 , ディアボーン , シーセン 7 8 1 4

(72)発明者 ビロット , フランク

アメリカ合衆国 , ミネソタ 4 8 3 0 7 , ロチェスター , ハイ ストリート 9 0 3

(72)発明者 レコビック , ハゼアー

アメリカ合衆国 , ミネソタ 4 8 0 9 8 , トロイ , ハウテン 5 9 2 0

F ターム(参考) 4J034 CA03 CA04 CA05 CC03 CC05 CC07 CC08 CD01 CD04 DA01
DA03 DF01 DF14 DG02 DG03 DG04 DP18 HA01 HA06 HA07
HC03 HC12 HC13 HC17 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71
HC73 JA42 KD12 NA01 QA01 QA03 QB01 QC01 RA11 RA12