

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4624560号
(P4624560)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/10

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/48

C08G 101/00 (2006.01)

C08G 101:00

F

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-571420 (P2000-571420)
 (86) (22) 出願日 平成11年8月20日 (1999.8.20)
 (65) 公表番号 特表2002-525396 (P2002-525396A)
 (43) 公表日 平成14年8月13日 (2002.8.13)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP1999/006115
 (87) 國際公開番号 WO2000/017836
 (87) 國際公開日 平成12年3月30日 (2000.3.30)
 審査請求日 平成18年7月20日 (2006.7.20)
 (31) 優先権主張番号 09/154,650
 (32) 優先日 平成10年9月17日 (1998.9.17)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 596176574
 バイエル・アントウエルペン・コマンディ
 テーレ・フェンノートシャップ
 B a y e r A n t w e r p e n C o m
 m. V.
 ベルギー国、バー-2040・アントウエ
 ルペン、シエルデラーン・420、ハーベ
 ン・507
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 葵
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (72) 発明者 マーク・アール・キンクラー
 アメリカ合衆国 19343ペンシルベニア
 州グレンモア、ショーン・レイン60番
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低レジリエンスで低振動数の成形ポリウレタンフォーム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

7 Hz またはそれ以下の共鳴振動数、および 70 % 未満のボール反発弾性を有する成形ポリウレタンフォームであって、該成形ポリウレタンフォームが、

a) 化学量論的過剰の 1 種類またはそれ以上のジイソシアネートまたはポリイソシアネートと、0.025 meq / g 未満の不飽和および 1000 Da より大きい当量を有する 1 種類またはそれ以上の二価またはそれ以上の官能価の低内的不飽和ポリオキシアルキレンポリオールを 50 重量 % またはそれ以上含んで成る、平均内的不飽和 0.025 meq / g 未満を有するポリオール成分との反応によって製造されるイソシアネート末端ブレポリマー；

を含んで成るポリウレタンまたはポリウレタン/ウレア形成組成物と、

b) 水、ポリオキシアルキレンポリオールおよび / またはポリマー改質ポリオキシアルキレンポリオールを含んで成り、該ポリオールが 300 Da またはそれ以上の分子量を有し、成分 b) および c) の合計量に対して 10 モル % 未満の量である活性剤流れ；とを、任意に

c) a) と b) の反応を促進する 1 種類またはそれ以上の触媒；の存在下において、

密閉型において反応させることによって製造される、成形ポリウレタンフォーム。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の成形ポリウレタンフォームの製造法であって、該方法が、

a) 化学量論的過剰の 1 種類またはそれ以上のジイソシアネートまたはポリイソシアネートと、0.025 meq / g 未満の不飽和および 1000 Da より大きい当量を有する 1 種類またはそれ以上の二価またはそれ以上の官能価の低内的不飽和の実質的なポリオキシプロピレンポリオールを主部分で含んで成る、平均内的不飽和 0.025 meq / g 未満を有するポリオール成分との反応によって製造される、イソシアネートを末端基とする低内的不飽和プレポリマー；

を含んで成るポリウレタンまたはポリウレタン/ウレア形成組成物と、

b) 水、ポリオキシアルキレンポリオールおよび / またはポリマー改質ポリオキシアルキレンポリオールを含んで成り、該ポリオールが 300 Da またはそれ以上の分子量を有し、成分 b) および c) の合計量に対して 10 モル % 未満の量である活性剤流れ； 10
とを、任意に

c) a) と b) の反応を促進する 1 種類またはそれ以上の触媒の有効量；
の存在下において、

密閉型において反応させることを含んで成る方法。

【請求項 3】

イソシアネート末端プレポリマー a) と水流との反応による請求項 1 に記載の成形ポリウレタンフォームの製造方法であって、その方法における改良が、

1) 50 モル % またはそれ以上の水を含んで成る、第一活性剤流れ b) 、

2) 1 種類またはそれ以上の有機ジイソシアネートまたはポリイソシアネートを含んで成る、第二イソシアネート流れ； 20

3) 1 種類またはそれ以上のイソシアネート末端プレポリマーを含んで成る第三低固体プレポリマー流れであって、該プレポリマーが、該低固体プレポリマー流れの該プレポリマーに含有されるポリオールの重量に基づいて 0 重量 % ~ 10 重量 % の分散相ポリマー固体分を有する、第三低固体プレポリマー流れ、

4) 1 種類またはそれ以上のイソシアネート末端プレポリマーを含んで成る第四高固体プレポリマー流れであって、該第四流れが、該高固体プレポリマー流れに含有されるポリオールの重量に基づいて 15 重量 % ~ 60 重量 % の分散相ポリマー固体を含有する、第四高固体プレポリマー流れ、

を含む 4 つの反応性流れを、ミックスヘッドに供給し；

該第一活性剤流れの部分、および該第二、第三、および第四流れの少なくとも 2 つを、
該ミックスヘッドに導入し； 30

該ミックスヘッドにおいて該流れを混合して、反応性ポリウレタンフォーム混合物を形成し；

該反応性ポリウレタンフォーム混合物を型に導入し；および

該型からポリウレタンフォームを取り出す；
ことを含んで成る方法。

【請求項 4】

種々の物理化学的特性を有する 2 種類またはそれ以上の請求項 1 に記載の成形ポリウレタンフォームを单一ミックスヘッドから製造する方法であって、該方法が、

1) a) 下記の 1 つまたはそれ以上の活性剤流れ； 40

a) i) 50 モル % またはそれ以上の水を含んで成る、第一活性剤流れ
、および

a) i i) 該第一活性剤流れと異なる、50 モル % またはそれ以上の水
を含んで成る、代替的第一活性剤流れ、

(該 1 つまたはそれ以上の活性剤流れを、少なくとも 1 つのポリウレタン触媒の存在下において、該ミックスヘッドに供給する)

b) 下記の 2 つまたはそれ以上のイソシアネート官能性流れ：

b) i) 1 種類またはそれ以上の有機ジイソシアネートまたはポリイソシアネートを含んで成る第二イソシアネート流れ、

b) i i) 1 種類またはそれ以上のイソシアネート末端プレポリマーを 50

含んで成る第三低固体プレポリマー流れであって、該プレポリマーが、該低固体プレポリマー流れの該プレポリマーに含有されるポリオールの重量に基づいて0重量%～10重量%の分散相ポリマー固形分を有する、第三低固体プレポリマー流れ、

b) i i i) 1種類またはそれ以上のイソシアネート末端プレポリマーを含んで成る第四高固体プレポリマー流れであって、該第四流れが、該高固体プレポリマー流れに含有されるポリオールの重量に基づいて15重量%～60重量%の分散相ポリマー固体を含有する、第四高固体プレポリマー流れ、

(該2つまたはそれ以上のイソシアネート反応性流れの少なくとも1つを、
b) i i) またはb) i i i)から選択する)

をミックスヘッドに供給し；

10

2) 該ミックスヘッドにおいて、a) i)、a) i i)、またはa) i i i)およびa) i i i)の両方から誘導される活性剤流れの部分であって、該活性化剤流れがポリオキシアアルキレンポリオールおよび/またはポリマー改質ポリオキシアアルキレンポリオールであり、該ポリオールが300Daまたはそれ以上の分子量を有し、成分b)およびc)の合計量に対して10モル%未満の量で含む活性化剤流れの部分と、1つまたはそれ以上のイソシアネート反応性流れb) i)、b) i i)、またはb) i i i)(該1つまたはそれ以上のイソシアネート反応性流れの少なくとも1つがプレポリマー含有流れb) i i)またはb) i i i)である)とを混合して、反応性ポリウレタンフォーム混合物を形成し；

3) 該反応性ポリウレタンフォーム混合物を型に導入し；

4) 第一の組の物理化学的特性を有する第一成形ポリウレタンフォームを、該型から取り出し；および

20

5) 工程1)において供給されるa) i)～b) i i i)の流れの供給を変化させずに、工程2)において該ミックスヘッドで混合されるa) i)、a) i i)、b) i)、b) i i)、およびb) i i i)の流れの相対比率を変化させ、工程2)～4)を反復して、該第一成形ポリウレタンフォームと異なる物理化学的特性を有する第二成形ポリウレタンフォームを取り出す；

ことを含んで成る方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

30

本発明は、低反発弾性で低共鳴振動数のポリウレタンフォームおよびそれらの製造に好適な配合物に関する。そのようなフォームは、動的座席用途に有効であり、低内的不飽和イソシアネート末端プレポリマーおよび発泡および連鎖延長水流を型に導入し、反応系を発泡させ硬化させることによって製造される。

【0002】

(背景技術)

成形ポリウレタンフォームは、車両用座席クッションにおいて優位を占めている。現在の車両設計の原則は、部材重量およびコストを最少限にすることである。車両用座席は、かなりの重量およびコストを必要とする故に、そのような部材を軽量化し、可能であればそれらのコストを減少させ、その一方で乗る者の快適性を維持し向上させる長期にわたる努力がなされていることは意外なことではない。

40

【0003】

以前は、スプリングサスペンションおよび成形ポリウレタンフォームクッションを有する複合車両用座席が一般的であった。しかし、さらに重量を減少させ、その一方で車両部材の再使用性を増加させることが必要とされるために、設計者らは、スプリングサスペンションが除去される「ディープフォーム」または「フルフォーム」デザインを考案している。スプリングサスペンション複合座席において、スプリングサスペンションおよびフォームクッションが、車両自体によって誘発される車両振動、即ちエンジン振動、または路面走行による車両振動から、乗る者を分離するのに有効である。スプリングサスペンションの除去は、フォームパッド自体が全ての生理学的活性振動、特に6Hz～20Hzの振動

50

を吸収するかまたは減衰させなければならない。これらの課題、ならびに振動の吸収/減衰における3種類のウレタン成形フォーム系、TDI-HR、TDI熱硬化、およびMDI-HRの適用性に関して、M. Kinkelaar、K.D. Cavender、およびG. Crocco、「Vibrational Characterization of Various Polyurethane Foams Employed In Automotive Seating Applications」、Polyurethanes Expo '96 conference proceedings, Polyurethane Division, SPI, pp.496-503(1996)に詳しく記載されており、そこに記載の内容は本発明の開示の一部を構成するものとする。

【0004】

Kinkelaarらによれば、フォームまたは座席の振動伝達を6~20Hz領域に減少させることによって、車両内座席快適性が向上する。一般に、座席用フォームの実験室振動試験は、そのフォームの絶対的車両内性能を正確に予測することができない。しかし、フォーム振動試験が車両内快適性に相關し、実験室試験において低固有振動数を有するフォームは、車両内において向上した振動制御を与えることが研究によって示されている。一般に、座席用フォームの実験室振動試験の結果は、幾分、試験法特異的である。ここで使用される試験法を、本明細書において下記に詳しく説明する。

10

【0005】

実験室振動試験からの一般的なアウトプットは、伝達性対振動数のプロットであり、伝達性はインプットピーク加速度(A_0)で割った反応ピーク加速度(A)として定義される。最も一般的なプロットは3つの明確な領域を有する。極低い振動数(領域1)において、 $A/A_0 = 1$ であり、反応振動はインプット振動に等しい。高い振動数(領域2)においては、反応振動数がインプット振動数より高い($A/A_0 > 1$)。ここで使用される試験法においては、反応振動が固有振動数においてピークを有する。さらに高い振動数(領域3)においては、反応振動および A/A_0 の数値が1より低くなる。領域3は、「減衰」領域である。当業にとって最も関心があるのは、減衰特性である。

20

【0006】

当分野で既知であるように、固有振動数は、ボール反発弾性に反比例する。言い換えれば、高い反発弾性を有するフォームは、低い固有振動数を有する傾向があり、その逆も同様である。自動車座席工業において、低固有振動数が、フルフォーム座席における良好な振動快適性に必要とされることが知られている。従って、高反発弾性フォームは一般に、フルフォーム座席用途に指定される。しかし、高反発弾性は他の問題を生じうる。例えば、道路のインプット振動が、自動車座席の固有振動数に近い場合に、この振動が増幅され、乗る者に不快感を与え、安全面の懸念を生じる可能性がある。

30

【0007】

Kinkelaarらによって示されている傾向は、特許文献によっても証明されている。例えば、米国特許第5093380号において、ジイソシアネートまたはポリイソシアネートと、ヒドロキシル価5~38を有し、不飽和 $y = 0.9/(x-10)$ [xはヒドロキシル価である]を有する、比較的大きい分子量のポリオキシエチレンキャップトポリオキシプロピレンポリオールとの、ワンショット反応によって、4Hz未満の共鳴振動数を有する低振動数成形フォームが製造される。この関係は、11のヒドロキシル価における0.9未満の不飽和、38のヒドロキシル価における0.032の不飽和に対応する。従って、同特許は、より大きい分子量のポリオールを使用する場合に、より大きい不飽和が許容されることを示していると考えられる。0.020~0.026の不飽和が例示されている。Kinkelaarらと一致して、これらのフォームのボール反発弾性値は高く、最少で約70、平均で80であり、4Hzより低い共鳴振動数を得る。高不飽和ポリオールから製造される同様のワンショットフォーム(TDI-HR)は、僅かに高い共鳴振動数(4.0~4.3Hz)および幾分低いレジリエンスを示したが、低品質のフォームを生じた。

40

【0008】

米国特許第5300535号は、いくつかの点で米国特許第5093380号と同様であり、良好な振動減衰特性を得るために高い反発弾性が必要であることを開示している。しかし、しかし、米国特許第5300535号は、通常より高い粘度による、低不飽和ポリ

50

オールの使用に関する問題を開示している。高い粘度の故に、ポリオール成分とイソシアネート成分の混合が困難であることを開示している。米国特許第5300535号は、(メタ)アクリレートのような重合性不飽和モノマーでポリマーを稀釀することによってこの問題を解決している。しかし、そのようなモノマーの使用は、製造環境において好ましくない。米国特許第5093380号と同様に、極低い共鳴振動数および高い反発弾性のフォームを開示している。

【0009】

米国特許第5674920号において、低共鳴振動数フォームに関する多くの問題が示されている。同特許によれば、高レジリエンスおよび低圧縮永久歪が必要とされる。この問題は、特定の高環含有量を有するポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートを、15モル%未満のモノオール含有量および96モル%を越えるオキシプロピレン残基頭-尾選択性を有するポリオールと一緒に、使用することによって解決された。遺憾なことに、そのようなイソシアネート混合物は、別々に製造するかまたはブレンドしなければならず、低温において塩基によって触媒されるオキシアルキル化によって非常に特殊なポリオールが製造されるにすぎない。低温の故に、そのようなポリオールの製造はかなりのコスト増加を必要とする。同特許は、樹脂サイドが従来のポリエーテルとポリマー-ポリオールとの混合物であり、Bサイドが発泡剤としての少量の水だけである、従来のプレポリマー法を開示している。該特許の組成物および比較組成物の両方から製造されるフォームは、平均して高いレジリエンスを有していた。

【0010】

低い共鳴振動数を有し、自動車座席用フォームに現在使用されているTDI-HR、TDI熱硬化、およびMDI-HR技術より優れた振動特性を示すポリウレタン成形フォームを提供することが求められている。不飽和稀釀剤を使用せず、簡単に入手できないかまたはその製造が原価効率的でないイソシアネート組成物およびポリオールを必要とせずに、低い共鳴振動数および高い減衰性を有するフォームを製造することが求められている。

【0011】

(発明の開示)

驚くことに、低い内的不飽和イソシアネート末端プレポリマー、ならびに主モル部の水および必要に応じてアミンを含んで成る硬化流れから、優れた振動吸収/減衰性を有する座席用フォームを製造しうることが見い出され、ボール反発弾性によって測定されるフォームのレジリエンスが70%未満であり、本明細書に記載される試験法によって測定される共鳴振動数が約7Hz未満であるように、イソシアネート指數、フォーム密度、ならびに他の振動および減衰に影響を与えるパラメーターが維持される。得られるフォームは、低い共鳴振動数を有するだけでなく、ワンショットフォームと比較して優れた振動制御を示す。

【0012】

本発明のポリウレタンフォームは、低い共鳴振動数、低い反発弾性のポリウレタン軟質成形座席用フォームである。該フォームは、伝達された振動エネルギーの減衰が必要とされる動的座席用途に好適である。「低い共鳴振動数」という用語は、約7Hz未満、好ましくは2~6Hzの共鳴振動数を意味する。「低いボール反発弾性」という用語は、ASTM D3574によって測定されるボール反発弾性が約70%未満であることを意味する。ボール反発弾性は、65%より低いのが好ましく、50~60%であるのがより好ましい。

【0013】

本発明のポリウレタン成形フォームは、1種類またはそれ以上の内的不飽和(または固有不飽和)イソシアネート末端プレポリマーの水/アミン連鎖延長によって製造される。イソシアネート末端プレポリマーに関する「低い内的不飽和」という用語は、化学量論的に過剰のジイソシアネートまたはポリイソシアネートと低い内的不飽和ポリオールとを反応させることによって製造されるプレポリマーを意味する。「低い内的不飽和ポリオール」という用語は、0.025meq/g未満の平均の不可避または「内的」不飽和を有する、ポリオキシアルキレンポリオールまたはそれらの混合物、好ましくは主としてオキシ

10

20

30

40

50

プロピレン残基を含有するポリオールを意味する。内的不飽和は、好ましくは0.020 meq/g未満、より好ましくは0.015 meq/g未満、最も好ましくは0.010 meq/g未満、即ち0.002~0.008 meq/gである。「内的」不飽和は、「誘発された」不飽和、即ち、ポリオールの製造の間にまたは後に意図的にポリオールに付加されて、ポリマーポリオールの製造に必要な反応性不飽和部位を与える不飽和と区別しなければならない。低い内的不飽和を有するポリオールの製造は当分野の技術水準の範囲である。米国特許第5470813号、第5482908号、第5712216号、第5627122号、および第5545601号に開示されているような複金属シアン化物触媒を使用して製造するのが好ましい。

【0014】

10

本発明の低い内的不飽和プレポリマーの製造に使用されるポリオール成分は、1種類またはそれ以上のポリオールを含有することができ、鎖延長剤、即ち、イソシアネート反応性低分子量化合物およびオリゴマー、好ましくは約1000Da未満の分子量を有する脂肪族グリコールおよびポリオキシアルキル化グリコールオリゴマーをさらに含有することができる。しかし、主重量部のポリオール成分は、1000Daを越える、好ましくは1500Da~5000Da、より好ましくは1800Da~3000Daの当量のポリオキシアルキレンポリオールから成る必要がある。ASTM D-2849-69、「Testing of Urethane Foam Polyol Raw Materials」によって測定されるポリオール成分の平均不飽和が、0.025 meq/gまたはそれ以下、より好ましくは0.020 meq/gまたはそれ以下、最も好ましくは約0.015 meq/gまたはそれ以下であることが重要である。

20

【0015】

ポリオール成分の実際の不飽和を測定する代わりに、成分ポリオールの測定された不飽和から、不飽和を計算することができる。この計算において、500Da未満の当量を有するポリオールおよび鎖延長剤を無視することができる。

【0016】

1000Daを越える当量を有するポリオール成分中の大部分のポリオールは、低い内的不飽和ポリオール、好ましくは0.015 meq/g未満、より好ましくは0.010 meq/g未満の不飽和を有するポリオールから成る必要がある。前記のように、ポリオール成分の全内的不飽和が0.025 meq/gを越えてはならず、それより低いのが好ましい。1000Daより大きい当量を有するポリオールを、複金属シアン化物錯体で触媒されるオキシアルキル化によって製造するのが最も好ましい。好ましいポリオールは、96%未満、好ましくは90%未満の頭-尾選択性を有する。

30

【0017】

「主としてオキシプロピレン残基を含有する」等の用語は、1000Daより大きい当量を有するポリオールから成るポリオール成分の50重量%以上が、オキシプロピレン残基であることを意味する。ポリオール成分中に実質的な量で存在する各ポリオールは、約50重量%を越える量で、より好ましくは65重量%より多い量でオキシプロピレン残基を含有するのが好ましい。オキシプロピレン残基以外のオキシアルキレン残基は、内部的に、ブロック、ランダム、またはブロックランダム形において、または外部的に、ホモポリオキシエチレンブロックまたはコポリマーブロックとして、存在するオキシエチレン残基であるのが好ましい。他のオキシアルキレン残基、例えば、1-オキシプロピレン(オキセタンから誘導)、オキシブチレン(1,2-ブチレンオキシドおよび/または2,3-ブチレンオキシドから誘導)、ならびにスチレンオキシドおよびハロゲン化アルキレンオキシドから誘導される他のオキシアルキレン残基も好適である。全てのオキシアルキレン残基が、プロピレンオキシドまたはエチレンオキシドであるのが好ましい。低い内的不飽和ポリオールを、複金属シアン化物が触媒するオキシアルキル化によって製造する場合に、いずれかの実質的なポリオキシプロピレンブロックが最少で約1.5重量%のランダムオキシエチレン残基を含有するのが最も好ましい。

40

【0018】

本発明のイソシアネート末端プレポリマーの製造に有効なイソシアネート成分は、既知の

50

芳香族および脂肪族ジイソシアネートおよびポリイソシアネート、例えば、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートおよびそれらの混合物(TDI)、2,2'-、2,4'-、および4,4'-メチレンジフェニレンジイソシアネートおよびそれらの混合物(MDI)、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート(PMDI)、1,6-ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびそのようなイソシアネートの混合物を包含する。他のイソシアネートも使用することができる。ジイソシアネートまたはポリイソシアネートを、イソシアネート反応性モノマーまたはオリゴマーあるいはそれ自体と反応させることによって製造されるいわゆる改質イソシアネートも好適である。

【0019】

その例は、ジイソシアネートまたはポリイソシアネートまたはそれらの混合物を、1種類またはそれ以上のグリコール、トリオール、オリゴマー・ポリオキシアルキレンジオールまたはポリオール、あるいはそれらの混合物と反応させることによって製造されるウレタン改質イソシアネート；イソシアネートを、ジアミンまたはアミノ末端ポリオキシアルキレンポリエーテルオリゴマーと反応させることによって製造される尿素改質イソシアネート；イソシアネートまたは改質イソシアネートを、好適な触媒の存在下において、それ自体と反応させることによって製造される、カルボジイミド、ポリイソシアヌレート、ウレトニイミン、アロファーネート、およびウレトジオン改質ポリイソシアネートである。そのようなイソシアネートおよび改質イソシアネートは、充分に定着した市販品である。特に好ましいジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートは、TDI、MDI、PMDI、およびこれらの混合物、特にTDIとMDIの混合物であり、後者が実質的に多い4,4'-異性体を含有するのが好ましい。

【0020】

本発明のプレポリマーは、従来の方法によって、例えば、本発明の開示の一部を構成するPOLYURETHANE HANDBOOK, Gunter Oertel, Hanser Publishers, Munich (C) 1985、およびPOLYURETHANES: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, J.H. SaundersおよびK.C. Frisch, Interscience Publishers, New York, 1963、ならび米国特許第5070114号に記載されているように、ウレタン促進触媒を使用するかまたは使用せず、ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応させることによって製造される。イソシアネート末端プレポリマーの連続および回分製造法が、「Continuous Processing of Urethane Foam Prepolymers」、J.R. Wall, CHEMICAL ENGR. PROGRESS, V.57, No.10, pp.48-51; Sanders、前記文献、Part II, pp.38-43; 米国特許第5278274号; ヨーロッパ出願公開第E P 0 4 8 0 5 8 8 A 2号; およびカナダ特許第2088521号に記載されている。

【0021】

本発明のプレポリマーは、5重量%~35重量%、好ましくは6重量%~25重量%、より好ましくは8重量%~20重量%の遊離イソシアネート(NCO)基含量を有する。

【0022】

イソシアネート末端プレポリマーは、成形ポリウレタンフォーム系のAサイド(イソサイド)を含んで成る。本発明の成形ポリウレタンフォーム系のBサイド(樹脂サイド)は、イソシアネート反応性成分、発泡剤、界面活性剤、ならびに他の添加剤および補助剤、例えば、鎖延長剤、架橋剤、触媒、染料、顔料、充填剤等を使用する。イソシアネートに反応性でない添加剤を、配合のAサイドに添加することができる。

【0023】

触媒が一般に必要とされる。触媒は、従来のウレタン促進触媒、例えば、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクタン酸第一錫等のような錫触媒; NIAX(登録商標)A-1、ジエチレントリアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等のようなアミン触媒から選択される。アミン触媒が好ましい。触媒の量は、当業者によって簡単に決めることができ、例えば、フォームの重量に基づいて0.1~5重量%である。

【0024】

好適な鎖延長剤は、種々のアルキレングリコールおよび約300Daまでの分子量を有するオリゴマー・ポリオキシアルキレングリコール、例えば、エチレングルコール、プロピ

10

20

30

40

50

レングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジ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等を包含する。鎖延長剤の量を調節して、フォームの必要な加工または物理的パラメーターを与えることができる。最も少ない量、例えば、フォームの重量に対して10重量%未満、好ましくは5重量%未満の鎖延長剤を使用するのが好ましい。アミノ官能性鎖延長剤、例えば、脂肪族ジアミン、M O C A、トルエンジアミン、およびヒンダード芳香族アミンも好適である。

【0025】

好適な架橋剤は、グリセリンのようなポリヒドロキシル官能性モノマー化合物を包含するが、好ましくは、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン(D E O A)、およびトリエタノールアミン(T E O A)のようなアルカノールアミンが好ましい。鎖延長剤、架橋剤が使用される場合、最も少ない量、例えば、合計フォーム重量に対して10重量%未満、最も好ましくは5重量%未満の量で使用するのが好ましい。鎖延長剤および架橋剤の両方が使用される場合、発泡剤として作用する水に溶解させるのが好ましい。

10

【0026】

一般に気泡安定化界面活性剤が使用される。好適な気泡安定化界面活性剤は、種々のオルガノポリシロキサンを包含し、ポリオキシアルキレンオルガノポリシロキサンが当業者に既知である。好適な界面活性剤は、Air Productsから入手できるDC5043、およびWitco.から入手できるY-10515を包含する。他の界面活性剤は、Wacker Silicones, Adrian, MI、およびGoldschmidt A.G., Germanyから入手できる。界面活性剤の組み合わせ、例えば、Union Carbide Corporationから入手できるTergitol 15-S-9とDC5043とのブレンドも使用することができる。界面活性剤の量は、フォームのつぶれを防止するのに有効な量でなければならず、当業者によって簡単に確認することができる。フォームの重量に基づいて0.1~約5重量%、好ましくは0.5~2重量%の量が好適である。

20

【0027】

Bサイドは、ポリオキシアルキレンポリオールおよび/またはポリマー改質ポリオキシアルキレンポリオールをさらに含有することができ、ポリオールは、約300Daまたはそれ以上の分子量、好ましくは500~5000、より好ましくは1000~3000の当量を有する。Bサイドは、そのようなポリオールを、30重量%まで、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%未満の量で含有することができる。プレポリマーが90%を越える合計ポリオールを含有するのが最も好ましく、実質的に全てのポリオールを含有するのが特に好ましい。同じ理由から、第一級ヒドロキシルの高含有量は、Bサイドのポリオールに必要ではない。しかし、Bサイドのポリオールが、50モル%より多い、より好ましくは70モル%より多い第一級ヒドロキル基を含有するのが好ましい。追加のポリオキシアルキレンポリオールをBサイド配合物に含有しないのが好ましい。

30

【0028】

Bサイドは、水または他の化学種の発泡剤を含有する。好ましい発泡剤は、イソシアネートと反応して尿素結合を形成する水である。水と一緒に物理的発泡剤も使用することができる。追加の発泡剤の非制限的な例は、低級アルカン、例えば、ブタン、イソブタン、ペントン、シクロペントン、ヘキサン等；クロロフルオロカーボン(CFC)、例えば、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等；ヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、例えば、フルオロジクロロメタンおよびクロロジフルオロメタン；過フロ化C₃~C₈脂肪族および脂環式炭化水素(PFC)ならびに実質的フロ化類似体(HPFC)；塩素化炭化水素、例えば、メチレンジクロリド、液体CO₂等である。CFCは、環境上の理由から避けるのが好ましい。前記のように、好ましい発泡剤は水であり、水を単独の発泡剤として使用するのが最も好ましい。CO₂、窒素、および空気のような起泡剤も導入することができる。

40

【0029】

約1.0 1b / ft³またはそれ以下~4.0 1b / ft³またはそれ以上、より好ましくは1.0 1b / ft³~3.0 1b / ft³、最も好ましくは約1.2 1b / ft³~約2.8 1b / ft³のフォーム密度を与えるように、発泡剤の量が選択される。水の量

50

は、フォーム配合成分100部に対して、1.0部～5.0部、好ましくは2.0部～約4.5部であるのが特に好ましい。

【0030】

AサイドおよびBサイドを、従来の方法で低圧または高圧ミックスヘッドを使用して合わし、必要に応じておよび好ましくは周囲温度より高い温度に維持した型に導入する。型の温度は、熱成形または常温成形に好適な温度に維持される。型は、フォーム形成成分が好適な装填口に導入される密閉型であるか、またはフォーム配合物の導入後に型を閉める開放型であってもよい。「密閉型」という用語は、両方のタイプ、および変化形を包含する。成形フォーム中の気泡は、Cavenderの米国特許第4579700号および第4717518号に開示されている時限圧力開放(TPR)によって成形品取り出し前に開き、および/または成形品取り出し後に圧潰し、次に、従来法によって硬化する。驚くことに、本発明のフォーム配合物はよく加工されるだけでなく、そのフォームが、低い内的不飽和ポリオールを使用しない同様の系から製造される従来のフォームと比較してより高い品質であることが見い出された。さらに、これらの結果は、成形フォームの製造に一般に必要とされる第一級ヒドロキシル分に関係なく、ポリオールから得ることができる。

【0031】

本発明の方法の好ましい実施態様においては、ミックスヘッドにおいて4つの流れ形態が使用される。第一の流れは、活性剤流れを含んで成り、好ましくは大部分の水から成り、必要に応じて、界面活性剤、触媒、アミン、アルカノールアミン、および従来のポリウレタン添加剤を含有する。第二の流れは、イソシアネート流れを含んで成り、1種類またはそれ以上の従来の改質または非改質イソシアネートを含有することができる。第三の流れは、ポリオール成分中にポリマー・ポリオールを含有しないかまたはほとんど含有せず、前記のように低い内的不飽和ポリオールと過剰のイソシアネートとの反応によって一般に製造される低(または非)固体イソシアネート末端プレポリマー流れから成り；第四の流れは、前記のように製造されるが、認識できるポリマー・ポリオール固体を含有する「高」固体プレポリマーを含んで成る。

【0032】

この4つの流れの方法を使用することによって、種々のフォームを製造することができる。特に、イソシアネートの添加による装填材料の形成は、効果的に行うことができる。各流れの好ましい配合量を下記の表に示す。全ての量は、各流れの合計重量に対する重量部で示される。

【0033】

【表1】

成分	流れ1 (活性剤流れ)	流れ2 (イソシアネート流れ)	流れ3 (低固体プレポリマー流れ)	流れ4 (高固体プレポリマー流れ)
ポリオキシアルキレンポリオール			75-100	0-50
ポリマーポリオール			25-0	100-50
イソシアネート		100	10-50	10-50
界面活性剤	0-3	0-3	0-3	0-3
水	2-6	-	-	-
触媒	0-2	0-1	0-1	0-1
その他	0-5	0-5	0-5	0-5

10

20

【0034】

種々の流れの比率を変化させるだけによって、自動車座席に有効な非常に多種の成形フォーム、特に、20～70 kg/m³の密度、および1～14 kPa (50% CFD) の堅 固性 (firmness) を有するフォームを包含する多種類のフォームを製造することができる。

【0035】

他の好ましい実施態様においては、2つのイソシアネート官能性の流れがミックスヘッドおよび2つの水の流れに供給され、後者は触媒、架橋剤等を含有し、1つの水の流れは低密度フォーム用途に最適化され、他の水の流れは高密度フォーム用途に最適化される。イソシアネート官能性の流れは、ポリマー高含有量を有し、即ち、1種類またはそれ以上のイソシアネート末端プレポリマーを含んで成る流れを有し、一方、第二のイソシアネート官能性の流れは、ポリマー低含有量を有し、即ち、高NCO分プレポリマー、準プレポリマー、あるいは未反応ジイソシアネートまたはポリイソシアネートと混合した高または低NCO分プレポリマーである。第一のイソシアネート官能性の流れは一般にかなりの量のポリマーポリオールも含有し、一方、第二のイソシアネート官能性の流れは、ポリマーポリオールをほとんど含有しないかまたは含有しない。

30

【0036】

「プレポリマー」イソシアネート官能性の流れを使用することによって、これらの流れの相互の比率を変化させて、固体物およびイソシアネート含有量を簡単に調節することができる。例えば、高固体流れに対して低固体(高イソシアネート)流れの高い相対比率を、高密度用途に最適化された1つの水触媒流れと一緒に使用して、自動車用成形座席クッションを製造することができ、一方、高固体(低イソシアネート)の高い相対比率を、第二の水/触媒流れと一緒に使用して、低密度の座席の背もたれを製造することができる。以前は、高密度、高硬質フォームから、低密度、軟質フォームへの切り換え、ミックスヘッドに供給される流れの全体的な変更を必要とした。本発明の方法においては、製造におけるこれらの変更は、高固体流れ/固体をほとんど含有しないかまたは含有しないイソシアネート流れの比率を変化させ、必要に応じて、異なる最適化された水/触媒流れを選択するか、または水の流れ/触媒流れの比率を変化させることによって、簡単に行うことができる。

40

50

きる。

【0037】

従って、本発明は、主モル部の水およびポリウレタン促進触媒を含んで成る少なくとも1つの第一活性剤流れ；および必要に応じて、主モル部の水およびポリウレタン促進触媒を含んで成る代替的第一活性剤流れ（該第一活性剤流れは、該二次第一活性剤流れと異なる）；ならびに、少なくとも2つまたは必要に応じて3つのイソシアネート官能性流れ：1種類またはそれ以上のジイソシアネートまたはポリイソシアネートを含んで成る第二イソシアネート流れ；低含有量、好ましくは0重量%～約10重量%の分散相ポリマー固体を含有する第三低固体プレポリマー流れ；および高含有量、例えば15重量%～60重量%の分散相ポリマー固体を含有する第四高固体プレポリマー流れ、を供給し；該第三および第四流れの少なくとも1つを成形流れとして選択し、必要に応じて該第二流れも選択して、イソシアネート反応性成分を型に供給し；該第一活性剤流れおよび該代替的第一活性剤流れの少なくとも1つを選択し；該成形流れを混合し；該成形流れを型に導入することによって、ミックスヘッド反応性成分供給を変化させずに、単一のミックスヘッドから種々のタイプの成形ポリウレタンフォームを製造する順応性のある製造法も提供する。
10

【0038】

（実施例）

本発明を概略的に説明したが、例示することだけを目的とし、他に指定されないかぎり限定することを意図するものではない特定の実施例を参照することによって、本発明をより深く理解することができる。
20

【0039】

下記実施例において、ポリオールAは、ヒドロキシル価31、不飽和約0.05m eq/g、および16重量%ポリオキシエチレンキャップを有する従来の（塩基）触媒ポリオキシプロピレントリオールであり；ポリオールBは、ヒドロキシル価28、不飽和0.005m eq/gを有する低内的不飽和トリオールであり、20重量%のランダム内部オキシエチレン残基を含有し、その15重量%が45:55のオキシエチレン対オキシプロピレンの重量比を有するランダム外部ブロックとして存在する。ポリオールCは、不飽和0.035m eq/gおよび19重量%ポリオキシエチレンキャップを有する35ヒドロキシル価の従来のように触媒されるトリオール中での、35:65のアクリロニトリルおよびスチレンの40重量%固形物への現場重合によって製造されるポリマーポリオールであり；ポリオールDは、ポリオールCと同様のポリマーポリオールであり、ベースポリオールがヒドロキシル価28、不飽和0.004m eq/gを有し、ポリオールBと同様に分布した20重量%ランダム内部オキシエチレン残基を含有する低内的不飽和トリオールである。
30

【0040】

本明細書に示されている振動データは、図1に示す実験室規模の試験によって測定し、この装置からのデーターの例が図2に示されている。この試験において、フォームサンプルを、サーボ油圧作動式ベースプレート1(MTS Corp., Minneapolis, MN)の上に置き、マス(mass)3をフォーム5の上に可動的に載せる。マスは22.7kgであり、標準IFD圧子の先と同じ直径(20mm)であった。電源9によって作動する加速度計7(PCB Piezoelectronics)で加速度を測定し、データ取得モジュール11によってデータを取得し、コンピューター13で実時間で分析し記録した。150秒で1Hzから16Hzへの振動数スイープ(sweep)を行うように、サーボ油圧作動装置をプログラミングした。スイープの間に、振動数が増加するとともに振幅が減少して、0.2gの一一定ピーカインプット加速度(図2におけるA₀)を維持した。伝達性(transmissivity)を、インプット(A₀)ピーカ加速度で割った応答(A)、即ち、
40

$$\text{伝達性} = A / A_0$$

として記録した。

【0041】

一般的なプロットを図2に示す。この試験法は、同じフォームで造られた車両用座席の使
50

用中の固有振動数を与えないが、この試験法は、実験室条件における種々のフォームの振動反応を比較する有効な方法である。従って、この試験は、使用中のフォームを比較する指標となる。

【0042】

他に指定されないかぎり、物理的特性は、工業において一般に使用される方法に一致した方法によって測定される。ASTM D-3574-81「Standard Test Methods For Cellular Materials-Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams」によって以下のものが測定される：密度（Test A）；ボール反発弾性（Test H）；通気度（Test G）；引張強度および伸び（Test E）；引裂抵抗（Test F）；50%および75%乾燥永久歪（Test D - Constant Deflection Compression Set Test）；75%湿潤老化圧縮永久歪、「HACS」（Test J-Steam Autoclave Aging）。フォーム共鳴振動数および伝達性 A/A_0 の測定は前記に説明した通りである。25%JIS IFD、50%湿潤永久歪、およびヒステリシスの特性は、有標試験によって測定され、比較だけを目的とする。しかし、これらの試験は、文献に公表されている試験と同様であり、その結果は、公表されている試験法によって得られる結果と比較しうるものであると考えられる。25%JIS IFD試験は、日本工業標準規格試験に記載されている試験と同様である。

【0043】

米国特許第5093380号に開示されている従来のワンショットTDI基剤成形フォームと本発明のプレポリマーフォームを比較した。実施例1～3において、ポリオール（ポリオールAおよびポリマー・ポリオールD）を先ずイソシアネートと反応させて、イソシアネート末端プレポリマーを製造した。フォームの配合および物理的特性を下記表2に示す。

【0044】

【表2】

10

20

実施例	C1	1	C2	2	C3	3	
ポリオールA	51	—	76	—	76	—	
ポリオールB	—	55	—	73	—	73	
ポリオールC	49	—	24	—	24	—	
ポリオールD	—	45	—	27	—	27	
DEOA	1.5	1.0	1.5	1.0	1.5	1.0	10
水	2.5	2.6	3.5	2.6	4.0	2.6	
A-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	
A-33	0.3	0	0.3	0	0.3	0	
DC5043	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
イソシアネート指数	110	100	110	100	100	100	
密度、kg/m ³	50.8	50.0	34.5	35.9	29.9	29.3	20
ボール反発弾性、%	69	58	71	58	70	51	
CFD、kPa	9.1	8.9	3.7	3.9	3.3	3.2	
固有振動数、Hz	5.7	6.1	4.1	4.4	4.3	4.5	

30

【0045】

実施例は、本発明のプレポリマー法が、高不飽和を有する従来のポリオールを使用するTDI基剤ワンショットフォームと比較して、成形フォームのボール反発弾性を顕著に減少させうることを示す。得られる低いボール反発弾性は、従来のワンショット配合物に低不飽和ポリオールを使用する米国特許第5093380号に開示されているものより顕著に低い。

【0046】

実施例4～6

ポリオールBおよびDと同様に分布した20%オキシエチレン残基を含有する、グリセリンで開始される、24ヒドロキシル価低内的不飽和ポリオール、ポリオールEと、TDI/MDIの80/20重量/重量ブレンドとの反応から誘導されるイソシアネート末端プレポリマーから、本発明のプレポリマー誘導成形フォームを製造した。配合およびフォームの物理的特性を下記の表3に示す。

【0047】

【表3】

40

成分	実施例 4	実施例 5	実施例 6
プレポリマー：			
ポリオール E	100	100	100
DC 5043 (界面活性剤)	0.5	0.5	0.5
Coscat 83	0.040	0.04	0.04
TDI/MDI (80/20)	39.6	34.5	26.9
活性剤：			
水	3	2.8	2.1
NIAX(R)A-1	0.1	0.1	0.1
NIAX(R)A-33	0.2	0.2	0.2
DEOA	1.0	1.5	1.0
特性：			
密度、kg/m ³	44.3	51.8	62.0
25% JIS IFD、kg	19	22	25
ボール反発弾性、%	65	62	65
固有振動数、Hz	4.3	4.4	4.7
ピーク A/A ₀	4.5	4.9	4.9
通気度、dm ³ /s	16.7	22.8	10.0
引張強度、kPa	92	89	82
伸び、%	106	112	110
引裂強度、N/m	166	184	184
50%乾燥永久歪、%	4.5	3.3	3.3
75%乾燥永久歪、%	2.9	2.3	2.3
75%HACS、%	5.4	6.9	7.6
50%湿潤永久歪、%	8.6	7.1	4.9
ヒステリシス、%	19.5	16.2	15.7

【 0 0 4 8 】

表 3 から分かるように、低内的不飽和イソシアネート末端プレポリマーを水活性剤流れと一緒に使用することによって、極低い共鳴振動数および低い反発弾性を有する成形フォームを製造することができた。フォームは優れた 50% 湿潤永久歪特性も示した。

【 0 0 4 9 】

「スプリングサスペンションを有さないディープフォーム座席」等の用語は、車両用座席

10

20

30

40

50

の主要な支持または振動吸収特性が、フォームクッションの下部に沿った支持またはそれの内部における金属または複合物のスプリングによる支持なしに、成形フォーム自体によるものであることを意味する。スプリングサスペンションの使用は、車両座席用途における一般的な選択である。本発明のフォームクッションは、成形インサートの使用によって自立しているか、あるいは金属、プラスチック、または相当する材料の座席パンに載せることができる。「物理化学特性」という用語は、ポリオール型、イソシアネート、硬質セグメント含有量、ウレア基含有量等のような化学特性と、密度、引張強度、伸び、湿潤永久歪等のような物理的特性との組み合わせを意味する。「ポリウレタン触媒」という用語および類似用語は、反応性混合物からのポリウレタンフォームの形成を促進する触媒を意味する。そのような触媒の例は、限定されないが、ヒドロキシル基およびイソシアネート基の反応を促進して、ウレタン結合を形成する触媒；水とイソシアネートの反応を促進して、アミンおよび二酸化炭素を生成する触媒（発泡触媒）等である。

【0050】

本明細書においてダルトン（Da）で表される分子量および当量は、他に指定されないかぎり、数平均分子量および当量である。全ての%組成は、他に指定されないかぎり重量%である。「主」という用語は、50重量%またはそれ以上、あるいは50モル%またはそれ以上を意味し；同様に、「少量」という後は、同じベースで50%未満を意味する。本発明の組成物および方法における成分は、所望であれば、特定されていない成分を除外して使用することができる。例えば、必須成分は、本明細書において定義される低内的不飽和プレポリマー、発泡剤/鎖延長剤「活性剤」流れ、ならびにAサイドおよびBサイドの反応性によって必要とされる場合に有効量の反応促進触媒である。例えば、低分子量不飽和粘度降下剤の使用は好ましくなく、これらは除外することができる。「共鳴振動数」という用語は、本明細書に開示される方法、または同様の結果を与える他の方法によって測定されるフォーム共鳴振動数を意味する。

【0051】

本発明を詳しく説明したが、本明細書に記載した本発明の意図および範囲を逸脱せず、本発明に多くの変更および改良を加えうることが当業者に明らかである。

本発明の好ましい態様は次のとおりである。

A. 該ポリオール成分が、0.015 meq/g またはそれ以下、好ましくは0.010 meq/g またはそれ以下の不飽和を有する1種類またはそれ以上の低内的不飽和ポリオキシプロピレンポリオールを80重量%を越えて含んで成る請求項1に記載の成形ポリウレタンフォーム。

B. 該活性剤流れが、水およびジエタノールアミンを含んで成る請求項1またはA項に記載の成形ポリウレタンフォーム。

C. 該ポリオール成分が、1種類またはそれ以上の鎖延長剤、あるいは分子量1000Da未満のイソシアネート反応性ポリオキシアルキレンオリゴマーを少量部分でさらに含んで成る請求項1およびA～B項のいずれかに記載の成形ポリウレタンフォーム。

D. 該ポリオール成分が、ポリマーポリオールをさらに含んで成る請求項1およびA～C項のいずれかに記載の成形ポリウレタンフォーム。

E. 該ポリマーポリオールが、低内的不飽和ポリマーポリオールを含んで成るD項に記載の成形ポリウレタンフォーム。

F. 少なくとも1つの該1種類またはそれ以上の低内的不飽和ポリオキシアルキレンポリオールが、1.5重量%～30重量%のオキシエチレン残基も含有するポリオキシプロピレンポリオールを含んで成る請求項1およびA～E項のいずれかに記載の成形ポリウレタンフォーム。

G. 該ポリオール成分が0.015 meq/g 以下の平均不飽和を有するように、0.010 meq/g 未満の内的不飽和を有する1種類またはそれ以上の低内的不飽和ポリマーポリオールを、該ポリオール成分が含んで成る請求項1およびA～F項のいずれかに記載の成形ポリウレタンフォーム。

H. 該活性剤流れが、水、アルカノールアミン、および必要に応じて少ないモルパ

10

20

30

40

50

一セントのジ第一級脂肪族グリコールまたはポリオールを含んで成る、請求項 1 および A ~ G 項のいずれかに記載の成形ポリウレタンフォーム。

I . 請求項 1 および A ~ H 項のいずれかに記載のフォームを主部分において含んで成る座席クッションを有する車両用座席。

J . 該座席が、スプリングサスペンションを有さないディープフォーム座席である I 項に記載の車両用座席。

K . 反応物または生成物が請求項 1 および A ~ H 項のいずれかにおいて定義される請求項 2 に記載の方法。

L . 該低固体プレポリマー流れのプレポリマー、および該高固体プレポリマー流れのプレポリマー中の、1000Daより大きい当量を有する全てのポリオールが、低内的不飽和ポリオールである請求項 3 に記載の方法。

M . 単一の流れの配合構成を変化させずに、a) ~ d) の流れの 1 つまたはそれ以上の比率を変化させることによって、フォームの物理化学的特性を変化させる請求項 3 または L 項に記載の方法。

N . a) ~ d) の流れを反応させてポリウレタン/ウレアフォームを形成し、該フォームを硬化した後に、硬化したフォームが、7 Hz 未満の共鳴振動数、70 未満のボル反発弾性を有する請求項 3 、L 項または M 項に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ポリウレタンフォームの共鳴振動数の測定に使用される試験法の概略図を示す。

10

【図 2】 ポリウレタンフォームの伝達性のプロット (A / A_0) を示す。

20

【図 1】

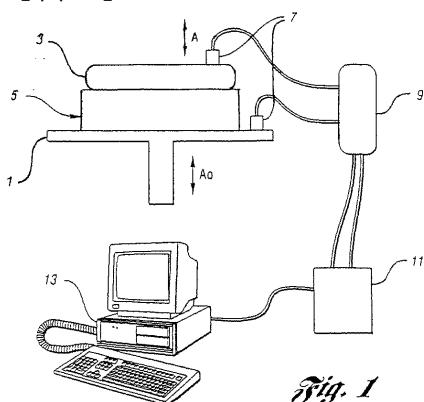


Fig. 1

【図 2】

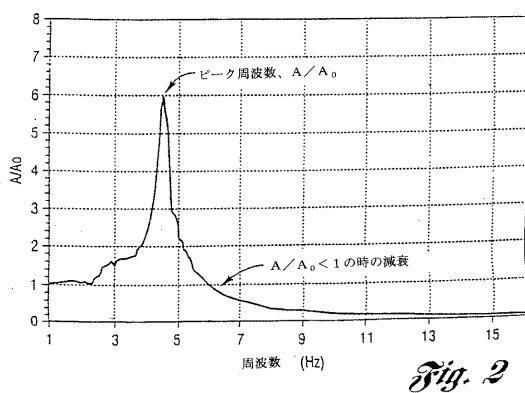


Fig. 2

フロントページの続き

(72)発明者 アンドリュー・エム・トンプソン

アメリカ合衆国 19382 ペンシルベニア州ウエスト・チェスター、アップルゲイト・ドライブ 1
70 番

(72)発明者 ダニエル・ピー・クリシャー

アメリカ合衆国 25303 ウエストバージニア州サウス・チャーチストン、ウッドランド・アベニ
ュー 2416 番

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平08-188637 (JP, A)

特開平08-157554 (JP, A)

特開平03-014812 (JP, A)

特開平03-068619 (JP, A)

国際公開第95/08590 (WO, A1)

特開平03-035013 (JP, A)

特開平02-115211 (JP, A)

特開平03-068618 (JP, A)

特開平05-059143 (JP, A)

特表2002-510726 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00-18/87

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)