

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5588614号
(P5588614)

(45) 発行日 平成26年9月10日 (2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日 (2014.8.1)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 G 18/20 (2006.01)	C O 8 G 18/20
C O 8 G 18/66 (2006.01)	C O 8 G 18/66 D
B 2 9 C 45/00 (2006.01)	B 2 9 C 45/00
B 2 9 K 75/00 (2006.01)	B 2 9 K 75/00

請求項の数 18 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-545734 (P2008-545734)	(73) 特許権者	503349707
(86) (22) 出願日	平成18年12月12日 (2006.12.12)		バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
(65) 公表番号	特表2009-520065 (P2009-520065A)		Bayer Material Science LLC
(43) 公表日	平成21年5月21日 (2009.5.21)		アメリカ合衆国15205-9741ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード100番
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/047370		
(87) 国際公開番号	W02007/078725	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成19年7月12日 (2007.7.12)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成21年12月11日 (2009.12.11)	(74) 代理人	100101454
(31) 優先権主張番号	11/304,265		弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成17年12月15日 (2005.12.15)	(74) 代理人	100104592
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された耐候性ポリウレタンエラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応射出成形技術によって反応混合物を反応させることを含んでなるポリウレタンエラストマーの製造方法であって、該反応混合物は、

(A) NCO基含有率20～45重量%、官能価2.0～2.7を有し、三量化(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートを含んでなり、

ただし、(i) 該(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートが三量化イソホロンジイソシアネートである場合には、成分(A)は三量化ヘキサメチレンジイソシアネートを20重量%未満含有し、(ii) 該(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートが三量化ヘキサメチレンジイソシアネートである場合には、成分(A)はイソホロンジイソシアネートを10重量%未満含有する、ポリイソシアネート成分と、

(B) (1) (B) 100重量%を基準として70～90重量%の、官能価2～8、分子量2000～8000を有し、最大0.01 meq/gの不飽和を含有し、およびプロピレンオキシドを、第1級および第2級アミン基を含有しない開始剤分子へ、二重金属シアニド錯体触媒の存在下で重合することによって調製された単分散ポリオキシプロピレンポリオール、

(2) (B) 100重量%を基準として10～30重量%の、分子量62～150を有し、ヒドロキシル官能価2を有し、第1級、第2級および第3級アミン基を含有しない1以上の有機化合物、および

(3) (B) 100重量%を基準として0～5重量%の、分子量200～500を有し、

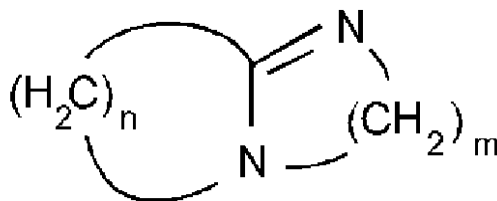
10

20

ヒドロキシル官能価 3 ~ 4 を有し、成分 (A) のイソシアネート基と反応しない第 3 級アミン基のみを含有する 1 以上のアミン開始ポリエーテルポリオール
 からなり、成分 (B) (1)、(B) (2) および (B) (3) の重量%の合計は、成分
 (B) 1 0 0 重量%になるイソシアネート反応性成分とを、

(C) 式：

【化 1】



10

[式中、

m は、整数 3 ~ 8 を表し、

n は、整数 3 ~ 8 を表す]

に相当する 1 以上の触媒、および必要に応じて、

(D) 1 以上の紫外線安定剤、および必要に応じて、

(E) 1 以上の顔料

の存在下に含んでなり、(A) および (B) の相対量は、イソシアネート指数が 1 0 0 ~ 1 2 0 の範囲であるような量である、方法。

20

【請求項 2】

ポリイソシアネート成分は、

(1) ポリイソシアネート成分 1 0 0 重量%を基準として少なくとも 6 5 重量% ~ 1 0 0 重量%未満の三量化(シクロ)脂肪族ポリイソシアネート、および

(2) ポリイソシアネート成分 1 0 0 重量%を基準として 0 重量%より多く、3 5 重量%以下の、(1) の N C O 基と反応し得るヒドロキシル基 2 ~ 6 個および分子量 6 0 ~ 4 0 0 0 を有するイソシアネート反応性成分

の反応生成物であり、これにより 1 0 重量% ~ 3 5 重量%の N C O 基含有率を有するプレポリマーを形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

(シクロ) 脂肪族ポリイソシアネートは、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネートおよび 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

30

【請求項 4】

(B) (1) は、官能価 2 ~ 3 および分子量 4 0 0 0 ~ 6 0 0 0 を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

(B) (1) は、0 . 0 0 7 m e q / g 以下の不飽和を含有する、請求項 4 に記載の方法。

40

【請求項 6】

(B) (2) は、分子量 6 2 ~ 9 2 を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

(B) (2) は、エチレングリコールおよび 1 , 4 - ブタンジオールからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

(C) は、1 , 8 - ジアザビシクロ (5 . 4 . 0) ウンデス - 7 - エンを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

(C) は、錫触媒をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 10】

(A) NCO基含有率 20 ~ 45 重量%、官能価 2 . 0 ~ 2 . 7 を有し、三量化(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートを含んでなり、

ただし、(i) 該(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートが三量化イソホロンジイソシアネートである場合には、成分(A)は三量化ヘキサメチレンジイソシアネートを 20 重量%未満含有し、(ii) 該(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートが三量化ヘキサメチレンジイソシアネートである場合には、成分(A)はイソホロンジイソシアネートを 10 重量%未満含有する、ポリイソシアネート成分を、

(B) (1) (B) 100 重量%を基準として 70 ~ 90 重量%の、官能価 2 ~ 8、分子量 2000 ~ 8000 を有し、最大 0 . 01 meq / g の不飽和を含有し、および プロピレンオキシドを、第 1 級および第 2 級アミン基を含有しない開始剤分子へ、二重金属シアニド錯体触媒の存在下で重合することによって調製された単分散ポリオキシプロピレンポリオール、

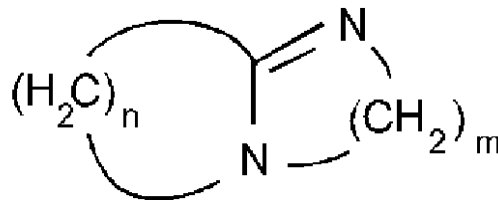
(2) (B) 100 重量%を基準として 10 ~ 30 重量%の、分子量 62 ~ 150 を有し、ヒドロキシル官能価 2 を有し、第 1 級、第 2 級および第 3 級アミン基を含有しない 1 以上の有機化合物、および

(3) (B) 100 重量%を基準として 0 ~ 5 重量%の、分子量 200 ~ 500 を有し、ヒドロキシル官能価 3 ~ 4 を有し、成分(A)のイソシアネート基と反応しない第 3 級アミン基のみを含有する 1 以上のアミン開始ポリエーテルポリオール

からなり、成分(B)(1)、(B)(2)および(B)(3)の重量%の合計は、成分(B) 100 重量%になるイソシアネート反応性成分と、

(C) 式：

【化 2】



[式中、

m は、整数 3 ~ 8 を表し、

n は、整数 3 ~ 8 を表す]

に相当する 1 以上の触媒、および必要に応じて、

(D) 1 以上の紫外線安定剤、および必要に応じて、

(E) 1 以上の顔料

の存在下に反応させた反応生成物を含んでなり、(A) および (B) の相対量は、イソシアネート指数が 100 ~ 120 の範囲であるような量である、ポリウレタンエラストマー。

【請求項 11】

ポリイソシアネート成分は、

(1) ポリイソシアネート成分 100 重量%を基準として少なくとも 65 重量% ~ 100 重量%未満の三量化(シクロ)脂肪族ポリイソシアネート、および

(2) ポリイソシアネート成分 100 重量%を基準として 0 重量%より多く、35 重量%以下の、(1) の NCO 基と反応し得るヒドロキシル基 2 ~ 6 個および分子量 60 ~ 4000 を有するイソシアネート反応性成分

の反応生成物であり、これにより 10 重量% ~ 35 重量%の NCO 基含有率を有するプレポリマーが形成される、請求項 10 に記載のエラストマー。

【請求項 12】

(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートは、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソ

シアネートおよび 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群から選択される、請求項 10 または 11 に記載のエラストマー。

【請求項 13】

(B)(1) は、官能価 2 ~ 3 および分子量 4000 ~ 6000 を有する、請求項 10 に記載のエラストマー。

【請求項 14】

(B)(1) は、0.007 meq / g 以下の不飽和を含有する、請求項 13 に記載のエラストマー。

【請求項 15】

(B)(2) は、62 ~ 92 の分子量を有する、請求項 10 に記載のエラストマー。

10

【請求項 16】

(B)(2) は、エチレングリコールおよび 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択される、請求項 10 に記載のエラストマー。

【請求項 17】

(C) は、1, 8 - ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデス-7-エンを含んでなる、請求項 10 に記載のエラストマー。

【請求項 18】

(C) は、錫触媒をさらに含んでなる、請求項 10 に記載のエラストマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、改良された耐候性を示すポリウレタンエラストマーおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

反応射出成形(すなわち、RIM)技術によるポリウレタン成形品の製造は、周知であって、例えば米国特許第4218543号に記載されている。RIM法には、高反応性液体出発成分をいわゆる「ポジティブ制御された混合ヘッド」中で混合した後、高出力、高圧投与装置を用いて、非常に短時間内に鋳型に射出することによって鋳型を充填する技術が含まれる。

30

【0003】

RIM法によるポリウレタン成型品の製造において、反応混合物は、通常、ポリイソシアネートに基づくA面および適当な鎖延長剤、触媒、発泡剤および他の添加剤に加えて、イソシアネート反応性水素原子を含有する有機化合物に基づくB面を含んでなる。商業的RIM法に適したポリイソシアネートは、芳香族イソシアネート、例えばジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(すなわち、MDI)などである。様々な特許には、RIM法において使用するのに適していると記載されている多くのイソシアネートの中に脂環式イソシアネートが広く開示されているが、ほとんどの特許は、脂環式イソシアネートを用いるいかなる実施例も有さない。

【0004】

40

米国特許第4772639号には、有機ポリイソシアネートを、イソシアネート反応性水素原子を含有する有機化合物と触媒および助剤の存在下に密閉鋳型内で反応させるポリウレタン成型品の製造方法が開示されている。イソシアネート成分は、(a1)(i)1-イソシアネート-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)および(ii)1, 6-ジイソシアナトヘキサンのイソシアネート基の一部の三量化によって調製されたイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートの混合物、または(a2)(i)IPDIおよび(iii)1, 6-ジイソシアナトヘキサンおよびIPDIの混合物のイソシアネート基の一部の三量化によって調製されたイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートに基づいている。これらの反応混合物は、RIM法に適していると広く開示されている。

50

【0005】

米国特許第4642320号には、密閉鑄型内で(a)少なくとも500の平均当量を有する第1級または第2級アミン末端ポリエーテルを含んでなる活性水素含有材料、(b)少なくとも1つの鎖延長剤、および(c)(シクロ)脂肪族ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートまたはこれらの混合物を含んでなり、NCX指数が約0.6~1.5である反応混合物を反応させることを含んでなる成形ポリマーの調製方法が開示されている。該方法は、成分(a)がアミン水素の形態で存在する活性水素原子を少なくとも25%、好ましくは50%有することを必要とする。全ての実施例には、アミン末端ポリエーテルおよびジエチルトルエンジアミンを有するHDIプレポリマーに基づく系が、高い鑄型温度および長い離型時間にて開示されている。

10

【0006】

米国特許第4764543号には、非常に速く反応する脂肪族ポリアミンを用いる脂肪族RIM系が開示されている。該特許は、脂肪族的に結合したポリイソシアネートを用いて、脂環式ジアミンである鎖延長剤およびアミン末端ポリエーテルであるポリエーテルに基づく全ポリウレタ系に限定されている。

【0007】

米国特許第4269945号においても、RIM系は開示されている。該系は、ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有ポリオールおよび特定の鎖延長剤を含んでなる組成物に基づいている。特定の鎖延長剤は、(1)(a)本質的に脂肪族アミン水素原子を含有しないヒドロキシル含有材料、および(b)少なくとも2つの芳香族アミン水素原子を含有し、本質的に脂肪族アミン水素原子を含有しない芳香族アミン含有材料からなる群から選択された少なくとも1つの成分；および(2)少なくとも1つの第1級アミン基を有し、平均脂肪族アミン水素官能価が約2~16である少なくとも1種の脂肪族アミン含有材料を含んでなる。芳香族ポリイソシアネートと(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートはいずれも、該方法に適していると開示されている。該特許における全ての実施例は、ポリマーの特性を有し得る芳香族イソシアネートを使用している。

20

【0008】

米国特許第5260346号においても、RIM法によるエラストマーを製造するための反応系が開示されている。該系は、アロファネート変性ポリイソシアネート、ヒドロキシル基含有ポリオールおよび少なくとも1つのアミン基に対するオルト位が低級アルキル置換基で置換された芳香族ポリアミンを必要とする。

30

【0009】

米国特許第5502147号には、(シクロ)脂肪族イソシアネートをベースとするRIM系が記載されている。該(シクロ)脂肪族イソシアネートは、25で20000mPa・s未満の粘度、NCO官能価2.3~4.0を有し、イソシアヌレート基、ピウレット基、ウレタン基、アロファネート基、カルボジイミド基、オキサジアジン-トリオン基、ウレットジオン基およびこれらのブレンドによって変性されている。B面は、高分子量ポリオールおよびOH:NH比が1:1~25:1である低分子量鎖延長剤を含んでなる。

【0010】

本発明の譲受人に譲渡された米国特許第5502150号には、官能価2.3未満、NCO含有率5~25%およびモノマー含有率2重量%未満を有するヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマーを用いるRIM法が開示されている。該プレポリマーは、高分子量イソシアネート反応性化合物、ジオールおよびアミノアルコールから選択された鎖延長剤および1以下の脂肪族アミン水素原子を含有するヒドロキシル系架橋化合物と反応させる。

40

【0011】

米国特許第5656677号および第6242555号には、光安定性ポリウレタンも開示されている。米国特許第5656677号のポリウレタンは、(シクロ)脂肪族イソシアネートを、イソシアネート反応性水素原子を含有する化合物と鎖延長剤および/また

50

は架橋剤ならびに特定の触媒系の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。該触媒系は、１）少なくとも１つの有機鉛化合物、２）少なくとも１つの有機ビスマス化合物および／または３）少なくとも１つの有機錫化合物を含んでなる。米国特許第６２４２５５５号の光安定性エラストマーは、Ａ）ＮＣＯ基含有率２４．５％～３４％を有するイソホロンジイソシアネートトリマー／モノマー混合物をＢ）イソシアネート反応成分とＣ）有機鉛（ⅠⅠ）、有機ビスマス（ⅠⅠⅠ）および有機錫（ⅠⅤ）化合物から選択された少なくとも１つの触媒の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。

【特許文献１】米国特許第４２１８５４３号明細書

【特許文献２】米国特許第４７７２６３９号明細書

【特許文献３】米国特許第４６４２３２０号明細書

10

【特許文献４】米国特許第４７６４５４３号明細書

【特許文献５】米国特許第４２６９９４５号明細書

【特許文献６】米国特許第５２６０３４６号明細書

【特許文献７】米国特許第５５０２１４７号明細書

【特許文献８】米国特許第５５０２１５０号明細書

【特許文献９】米国特許第５６５６６７７号明細書

【特許文献１０】米国特許第６２４２５５５号明細書

【特許文献１１】米国特許第５７７０６７４号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【００１２】

本発明の優位点には、促進耐候試験後のΔE測色によって決定される色ずれがないことから明らかなように、改良された耐候性が含まれる。

【００１３】

本発明は、ポリウレタンエラストマーおよびその製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

該ポリウレタンエラストマーは、

（Ａ）ＮＣＯ基含有率約２０～約４５重量％（好ましくは２０～４０重量％）、官能価約２．０～約２．７、好ましくは約２．１～約２．３を有し、三量化（シクロ）脂肪族ポリイソシアネートを含んでなり、

30

ただし、（ｉ）該（シクロ）脂肪族ポリイソシアネートが三量化イソホロンジイソシアネートである場合には、成分（Ａ）は三量化ヘキサメチレンジイソシアネートを２０重量％未満（好ましくは１０重量％未満、より好ましくは５重量％未満）含有し、（ｉｉ）該（シクロ）脂肪族ポリイソシアネートが三量化ヘキサメチレンジイソシアネートである場合には、成分（Ａ）はイソホロンジイソシアネートを１０重量％未満含有する、ポリイソシアネート成分を、

（Ｂ）（１）（Ｂ）１００重量％を基準として約７０～約９０重量％の、官能価約２～約８（好ましくは２～３）、分子量約２０００～約８０００（好ましくは４０００～６０００）を有し、０．０１ｍeq／gの最大不飽和、好ましくは約０．００７ｍeq／gの最大不飽和を含有する１以上の低不飽和ポリエーテルポリオール、

40

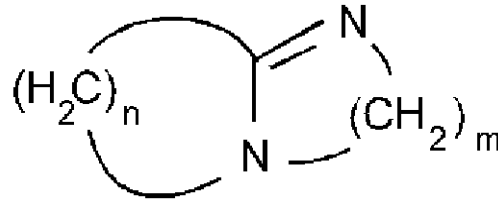
（２）（Ｂ）１００重量％を基準として約１０～約３０重量％の、分子量約６２～約１５０を有し、ヒドロキシル官能価約２を有し、第１級、第２級および／または第３級アミン基を含有しない１以上の有機化合物、および

（３）（Ｂ）１００重量％を基準として０～約５重量％（好ましくは３重量％まで）の、分子量約２００～約５００を有し、ヒドロキシル官能価３～４を有し、アミン開始ポリエーテルポリオールを含んでなる１以上の有機化合物

を含んでなるイソシアネート反応性成分と、

（Ｃ）式：

【化 1】



[式中、

mは、整数 3 ～ 8、好ましくは 3 ～ 4 を表し、

nは、整数 3 ～ 8、好ましくは 3 ～ 5 を表す]

に相当する 1 以上の触媒、および必要に応じて、

(D) 1 以上の安定剤、および必要に応じて、

(E) 1 以上の顔料

の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。成分 (A) および (B) の相対量は、得られたエラストマーのイソシアネート指数が約 100 ～ 約 120、好ましくは 105 ～ 110 の範囲であるような量である。

【 0015】

本発明の代替実施態様においては、ポリイソシアネート成分 (A) は (1) ポリイソシアネート成分 100 重量%を基準として少なくとも約 65 重量% ～ 100 重量%未満の上記三量化 (シクロ) 脂肪族ポリイソシアネートと、 (2) ポリイソシアネート成分 100 重量%を基準として 0 重量%を超え、約 35 重量%までの、 (1) の NCO 基と反応し得るヒドロキシル基約 2 ～ 約 6 個、好ましくは約 2 ～ 約 4 個、より好ましくは 2 ～ 3 個および分子量約 60 ～ 約 4000 を有するイソシアネート反応性成分の反応生成物を含んでなるプレポリマーを含んでなり、該プレポリマーの NCO 基含有率は約 10 % ～ 約 35 % である。

【 0016】

これらのポリウレタンエラストマーの製造方法は、反応射出成形技術によって反応混合物を反応させることを含んでなる。該反応混合物は、上記混合物に相当する。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0017】

本発明における成分 (A) として使用すべき適当な (シクロ) 脂肪族ポリイソシアネートとして、例えば 1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12 - ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 3 - および - 1, 4 - ジイソシアネート、1 - イソシアナト - 2 - イソシアナトメチルシクロペンタン、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネートまたは IPDI)、ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) メタン、2, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 3 - および 1, 4 - ビス - (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、ビス - (4 - イソシアナト - 3 - メチルシクロヘキシル) メタン、', ', ' - テトラメチル - 1, 3 - および / または - 1, 4 - キシリレンジイソシアネート、1 - イソシアナト - 1 - メチル - 4 (3) - イソシアナトメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、2, 4 - および / または 2, 6 - ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネートおよびこれらの混合物が挙げられる。イソシアネートが、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネートまたは 1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサンを含んでなることは好ましい。

【 0018】

イソシアヌレート基を含有するポリイソシアヌレートまたはポリイソシアネート、すなわちいわゆるポリイソシアネートのトリマーは、成分 (A) として適当である。適当なポ

10

20

30

40

50

リイソシアネートのトリマーとして、例えば米国特許第4288586号および第4324879号（これらの開示を引用して本明細書に組み入れる）；欧州特許公開第3765号、第10589号および第47452号（これらの開示を引用して本明細書に組み入れる）；および（引用して本明細書に組み入れる）独国特許公開第2616416号に記載されているような方法によって調製し得る化合物が挙げられる。イソシアナト-イソシアヌレートは、一般に、平均NCO官能価2.0~2.7、好ましくは2.1~2.3およびNCO含有率20~45重量%、好ましくは20~40重量%、より好ましくは約20~約35重量%、もっとも好ましくは約25~約31重量%を有する。

【0019】

ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のトリマーは、典型的には、NCO官能価2.0~2.7、好ましくは2.1~2.3およびNCO含有率30~45重量%、好ましくは35~45重量%を有する。ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(rMDI)のトリマーは、典型的には、NCO官能価2.0~2.7、好ましくは2.1~2.3およびNCO含有率19~31重量%、好ましくは20~30重量%を有する。イソホロンジイソシアネート(IPDI)のトリマーは、典型的には、NCO官能価2.0~2.7、好ましくは2.1~2.3およびNCO含有率22~37重量%、好ましくは26~32重量%を有する。

【0020】

これらのポリイソシアネート、特に上記の三量化ポリイソシアネートのプレポリマーも、本発明に従って成分(A)として使用するのに適している。本発明のポリイソシアネートのプレポリマーの調製法は、上記の(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートを適当なイソシアネート反応性化合物、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールまたは低分子量ポリオールなどと反応させることを含んでなる。本発明に適したイソシアネート反応性化合物は、分子量約60~約4000を有し、ヒドロキシル官能価約2~約6を有する。

【0021】

本発明に従えば、プレポリマーを製造するために使用するイソシアネート反応性化合物は、典型的には、少なくとも約60、好ましくは少なくとも約75、より好ましくは少なくとも約100、もっとも好ましくは少なくとも約130の分子量を有する。イソシアネート反応性化合物は、典型的には、約4000以下、好ましくは1000以下、より好ましくは約400以下、もっとも好ましくは約200以下の分子量を有する。イソシアネート反応性化合物は、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲の分子量、例えば約60~約4000、好ましくは約75~約1000、より好ましくは約100~約400、もっとも好ましくは約130~約200を有し得る。

【0022】

また、プレポリマーを製造するために使用するイソシアネート反応性化合物は、典型的には、少なくとも約2、典型的には約6以下、好ましくは約4以下、より好ましくは約3以下の官能価を有する。イソシアネート反応性化合物は、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲の官能価、例えば約2~約6、好ましくは約2~約4、より好ましくは約2~約3を有し得る。

【0023】

適当なイソシアネート反応性化合物の例として、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび低分子量ポリオールなどが挙げられる。これら全ての化合物は、ポリウレタン化学の分野で既知である。

【0024】

適当なポリエーテルポリオールは、反応性水素原子を含有する適当な出発化合物と、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン、エピクロルヒドリンおよびこれらの混合物などとの反応によって調製し得る。反応性水素原子を含む適当な出発化合物として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、オ

10

20

30

40

50

クタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、水、メタノール、エタノール、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、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、スクロース、フェノール、レソルシノール、ヒドロキノン、1, 1, 1 - または 1, 1, 2 - トリス - (ヒドロキシフェニル) エタンなどのような化合物が挙げられる。

【0025】

10

適当なポリエステルポリオールとして、例えば多価、好ましくは二価アルコールを（必要に応じて三価アルコールの存在下に）、多価、好ましくは二価カルボン酸と反応させた反応生成物が挙げられる。遊離カルボン酸を用いる代わりに、相当するポリカルボン酸無水物または相当する低級アルコールのポリカルボン酸エステルまたはこれらの混合物をポリエステルを製造するために使用することもできる。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式であってよく、また、不飽和であってよくまたは例えばハロゲン原子で置換されていてもよい。ポリエステルの調製のために使用するポリカルボン酸およびポリオールは既知であって、米国特許第 4098731 号および第 3726952 号に記載されており、その全てについて引用して本明細書に組み入れる。

【0026】

20

適当なポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネートおよび他のポリヒドロキシル化合物も上記米国特許に開示されている。最後に、本発明に従って使用し得る多種の化合物の代表的なものは、例えば High Polymers、第 XVI 巻、Saunders - Frisch による Polyurethanes, Chemistry and Technology, Interscience Publishers、ニューヨーク、ロンドン、第 I 巻、1962 年、第 32 - 42 頁および第 44 - 54 頁、および第 II 巻、1964 年、第 5 - 6 頁および第 198 - 199 頁；および Kunstsstoff - Handbuch、第 VII 巻、Vieweg - Hochtlen、Carl Hanser Verlag、ミュンヘン、1966 年、第 45 - 71 頁において見出し得る。

【0027】

30

プレポリマーを調製するための適当な低分子量ポリオールとして、例えばジオール、トリオール、テトロールおよびこれらのアルコキシル化生成物が挙げられる。これらには、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、エチレングリコール、1, 2 - および 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - および 1, 4 - および 2, 3 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 10 - デカンジオール、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、トリプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、2, 2, 4 - トリメチルペンタン - 1, 3 - ジオール、ペンタエリトリトールなどが含まれる。これらの同一化合物のアルコキシル化生成物は、プレポリマーを調製するために使用してもよい。本発明に従えば、プレポリマーを形成するための好適なイソシアネート反応性化合物は、トリメチロールプロパンおよびトリプロピレングリコールである。

40

【0028】

前述のように、好適なポリイソシアネートとして、(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートのトリマーのプレポリマーが挙げられる。これらポリイソシアネートは、まず、上記のようなイソシアヌレート基含有(シクロ)脂肪族ポリイソシアネートを形成し、次いでイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを適当なイソシアネート反応性化合物と反応させてプレポリマーを形成することによって調製する。本発明に適したポリイソシアヌレートのプレポリマーは、典型的には、NCO 含有率約 10 ~ 35 %、好ましくは約 12 ~ 約 29 %、より好ましくは約 16 ~ 約 24 % および官能価約 2 ~ 約 6、好ましくは約 2 ~ 約

50

4を有する。

【0029】

三量化すべき好適なポリイソシアネートは、ヘキサメチレ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ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートからなる群から選択される。三量化HDIのプレポリマーに関して、一般的なNCO基含有率は12～29%であり、官能価は2.0～6.0であり、好適なNCO基含有率は16～24%であり、好適な官能価は2.0～4.0であり、三量化IPDIのプレポリマーに関して、一般的なNCO基含有率は12～29%であり、官能価は2.0～6.0であり、好適なNCO基含有率は16～24%であり、好適な官能価は2.1～2.3であり、三量化rMDIのプレポリマーに関して、一般的なNCO基含有率は12～29%であり、官能価は2.0～6.0であり、好適なNCO基含有率は16～24%であり、好適な官能価は2.0～4.0である。

10

【0030】

本発明に従えば、処理後に上記イソシアネートの一部/全部を本質的に生成し得るイソシアネートの残渣は、本発明におけるイソシアネート成分に適していない。このような残渣は、イソシアネート成分の製造方法の望ましくない副生成物である。

【0031】

本発明による成分(B)(1)として使用すべき適当な化合物には、例えば低不飽和ポリエーテルポリオールが含まれる。該低不飽和ポリエーテルポリオールは、既知であって、例えば米国特許第5106874号、第5576382号、第5648447号、第5670601号、第5677413号、第5728745号、第5849944号および第5965778号に記載され、これらの開示を引用してここに組み入れる。典型的には、これらのポリオールは、少なくとも約2000、好ましくは少なくとも約4000の分子量を有する。これらのポリオールは、典型的には、約8000以下、好ましくは約6000以下の分子量を有する。低不飽和ポリエーテルポリオールは、前記上限値と下限値の任意な組み合わせの間の(その値も含む)範囲の分子量、例えば2000～8000、好ましくは4000～6000を有する。

20

【0032】

これらのポリエーテルポリオールは、典型的には、最大量0.01meq/g以下、好ましくは0.007meq/g以下の不飽和も有する。低不飽和を含有するこれらのポリエーテルポリオールが用いられなければならない、この低水準の不飽和を用いて調製されなければならない。測定不飽和は、成分(B)(1)に対して0.01meq/g以下、好ましくは0.007meq/g以下でなければならない。該ポリエーテルポリオールの不飽和は、典型的には、ASTM試験法D-2849-69に従って測定する。

30

【0033】

従って、全体で0.01meq/g以下、好ましくは0.007meq/g以下の不飽和を有するために本発明において成分(B)(1)として使用するポリオールとして、これは、本質的に、プロピレンオキシドを適当な官能価の開始剤分子上に、二重金属シアニド錯体触媒、例えば米国特許第5470813号(その開示を引用してここに組み入れる)に開示されているように調製された触媒などの存在下に重合することによって好適に調製された単分散ポリオキシプロピレンポリオールでなければならない。触媒調製法およびポリオール調製法の適当な例は、米国特許第5470813号およびその中の実施例に示されている。

40

【0034】

適当なポリオキシアルキレンポリオールは、二重金属シアニド触媒を用いて製造された低不飽和(低モノオール)ポリ(オキシプロピレン/オキシエチレン)ポリオールである。本明細書において定義されるポリ(オキシプロピレン/オキシエチレン)低不飽和ポリオールは、二重金属シアニド触媒の存在下に、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを用いて好適に水素を含む開始剤化合物をオキシアルキル化することによって調製する。好適には、米国特許第5158922号および第5470813号(これらの開示を引

50

用して本明細書に組み入れる)に開示されているような二重金属シアニド錯体触媒を使用する。特に好適なポリオールとして、例えば米国特許第5605939号(この開示を引用して本明細書に組み入れる)に記載されているような低不飽和を有するランダムポリ(オキシプロピレン/オキシエチレン)ポリオールが挙げられる。エチレンオキシド/プロピレンオキシド混合物におけるエチレンオキシドの量は、重合の後半段階中に増加させて、ポリオールの第一級ヒドロキシル含量を増加し得る。あるいは、低不飽和ポリオールは、非DMC触媒を用いてエチレンオキシドでキャップしてよい。当然、この場合、得られたポリエーテルポリオールにおけるエチレンオキシド含量に対する上記制限に従うことは必要である。

【0035】

オキシアルキル化を二重金属シアニド触媒の存在下に行う際、強塩基性基、例えば、第1級および第2級アミンを含有する開始剤分子を避けることは好ましい。さらに、二重金属シアニド錯体触媒を使用する際、一般に、事前にオキシアルキル化した「モノマー」開始剤分子を含んでなるオリゴマーをオキシアルキル化することは望ましい。特にビシナルヒドロキシル基の場合、DMCオキシアルキル化は、最初はゆっくりであって、オキシアルキル化が実質的に生じない顕著な「誘導期」が先行することを見出した。約600を超えるヒドロキシル価を有するポリオキシアルキレンオリゴマーを用いると、このような効果は軽減することを見出した。ポリオキシアルキレンオリゴマー開始剤は、従来の塩基性触媒、例えば水酸化カリウムまたはナトリウムもしくは他の非DMC触媒などの存在下に「モノマー性」開始剤をオキシアルキル化することによって調製し得る。典型的には、DMC触媒の添加および開始前に、これらの塩基性触媒を中和および/または除去することは必要である。

【0036】

本発明における成分(B)(1)として有用なポリエーテルポリオールは、好ましくは、プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドと2個より多い炭素原子を有する他のアルキレンオキシド、例えば1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、オキセタンまたはテトラヒドロフランの混合物を適当な官能性開始剤分子上に、触媒活性に効果的な量の適当な二重金属シアニド錯体触媒、好ましくは亜鉛ヘキサシアノコバルト/TBA錯体触媒の存在下に重合することによって調製する。0.01 meq/g以下、好ましくは0.007 meq/g以下の低不飽和を生じる他の合成方法も適当である。用語「ポリオキシプロピレンポリオール」および同様の用語は、オキシアルキレン基の主要部分がオキシプロピレン基であるポリオールを意味する。

【0037】

極めて少量のエチレンオキシドまたは他のアルキレンオキシド、例えばブチレンオキシドをプロピレンオキシドとランダム(ヘテリック)にコポリマー化しようとする際には、これら2種のアルキレンオキシドは、単に、圧力反応器に同時に添加してもよい。驚くべきことに、該方法は、現在、ポリオキシエチレンキャップされたポリオキシプロピレンホモ-またはランダムコポリマーを供給するのに利用できないが、むしろキャップとして添加すべき所望のエチレンオキシドは、代替触媒、好適にはアルカリ金属水酸化物の存在下に重合すべきである。

【0038】

ランダムにコポリマー化されたエチレンオキシドの量は、極めて少量、すなわち0~約1%またはその程度であるべきであるが、それは、ポリオール骨格は、実質的にすべてポリオキシプロピレンであるか、2個以上の炭素原子を有する他のアルキレンオキシドとコポリマー化されたポリオキシプロピレンとすべきだからである。エチレンオキシド誘導部分は、ポリオールのブレンドを本明細書に記載されているようにまたは微孔質エラストマーにおいて利用する際にキャップとして存在してよく、このような場合には、このようなキャップの重量パーセントは、最終ポリオールの重量を基準として3重量%~約30重量%、好ましくは5重量%~25重量%、最も好ましくは約10重量%~約20重量%であることは好ましい。低吸水性エラストマーの調製を目的として、ポリオールの全エチレン

オキシド含量が、外部（キャップ）と任意の小さい内部オキシエチレン部分はいずれも、15重量%未満、より好ましくは10重量%未満であることは好ましい。全プロピレンオキシド誘導ポリオキシプロピレンポリオールを使用することは好ましい。

【0039】

本発明従って（B）（2）として使用すべき適当な化合物として、分子量約62～約150、ヒドロキシル官能価約2を有し、第1級、第2級および/または第3級アミン基を含有しない化合物が挙げられる。該化合物は、好適には、分子量約62～約92を有する。

【0040】

成分（B）（2）として使用すべき適当な化合物のいくつかの例として、2-メチル-1,3-プロパンジオール、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,3-および1,4-および2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、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、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノールおよび2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールのような化合物が挙げられる。好適なジオールとして、例えばエチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールが挙げられる。

【0041】

本発明において成分（B）（3）として使用すべき適当な化合物は、分子量例えば約200～約500、ヒドロキシル官能価約3～約4を有し、アミン開始ポリエーテルポリオールを含んでなる有機化合物が挙げられる。該アミン開始ポリエーテルポリオールは、適当なアミン開始剤をアルコキシル化することによって調製し得る。適当なアルキレンオキシドとして、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドなどが挙げられる。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドは好適なアルキレンオキシドである。

【0042】

成分（B）（3）を調製するための適当なアミン開始剤として、例えば、アミン基1～3個およびヒドロキシル基0～4個を含有する化合物が挙げられ、官能基の総数は、得られた化合物が上記のようにヒドロキシル官能価3～4を有するように選択される。適当なアミン開始剤のいくつかの例として、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,4-ジアミノブタン、イソホロンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。アミン開始剤は、上記のような所望の分子量まで、アルコキシル化、好適にはプロボキシル化する。アルコキシル化アミン化合物の得られた生成物は、成分（A）のイソシアネート基と反応しない第3級アミン基のみ含有する。加えて、該生成物は、成分（A）のイソシアネート基と反応し得る3～4個のヒドロキシル基を含有する。好適な開始剤は、エチレンジアミンである。成分（B）（3）として使用すべき特に好適な化合物は、分子量約360およびヒドロキシル官能価約4を有するプロボキシル化エチレンジアミンである。

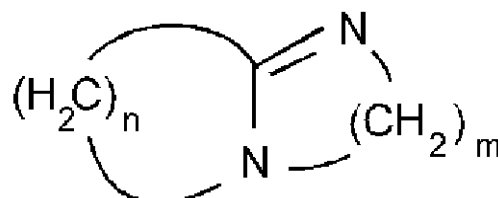
【0043】

本発明に従えば、成分（B）（1）、（B）（2）および（B）（3）の重量%の合計は、成分（B）100重量%になる。

【0044】

本発明に従えば、成分（A）と成分（B）とは、式：

【化2】



10

20

30

40

50

[式中、
mは、整数3～8、好ましくは3～4を表し、
nは、整数3～8、好ましくは3～5を表す]
に相当する1以上の触媒(C)の存在下に反応させる。

【0045】

上記式に相当する適当な触媒のいくつかの例として、1, 8 - ジアザ - 7 - ビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデス - 7 - エン (すなわち DBU)、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 4 . 0] デス - 5 - エン (すなわち DBD)、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノン - 5 - エン (すなわち DBN)、1, 8 - ジアザビシクロ [7 . 5 . 0] テトラデス - 8 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ [7 . 4 . 0] トリデス - 8 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ [7 . 3 . 0] ドデス - 8 - エンなどが挙げられる。

10

【0046】

本発明に従えば、存在する上記構造に相当する触媒の量は、成分(B)100重量%を基準として少なくとも約0.1重量%～約6.0重量%、好ましくは約0.5重量%～約2.5重量%、より好ましくは約1重量%～約1.5重量%のような量である。

【0047】

本発明に従えば、ポリウレタンの製造に適していると知られている他の触媒は存在することもできる。適当な触媒として、例えば既知の金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物、カルボン酸アンモニウム、錫 - 硫黄触媒および第3級アミン触媒が挙げられる。これら触媒のための適当な金属として、これらに限定されないが、錫、ビスマス、鉛、水銀などが挙げられる。これら触媒のうち、カルボン酸錫および/または第3級アミンを上記「ジアザビシクロ」触媒と組み合わせて使用することは好ましい。

20

【0048】

適当な金属カルボン酸塩には、例えばジラウリン酸ジメチル錫、ジラウリン酸ジブチル錫、ジ - 2 - エチルヘキサン酸ジブチル錫、マレイン酸ジブチル錫のようなカルボン酸錫および例えばトリネオデカン酸ビスマスのようなカルボン酸ビスマスが含まれる。金属ハロゲン化物のいくつかの適当な例として、例えば、ハロゲン化錫、特に、例えば二塩化ジメチル錫および二塩化ジブチル錫のような塩化錫が挙げられる。カルボン酸アンモニウムの適当な例として、例えば2 - エチルヘキサン酸トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム (即ち、D a b c o T M R) が挙げられる。前述のように、例えばジラウリン酸ジメチル錫およびジラウリン酸ジブチル錫のようなカルボン酸錫は、特定の式の上記触媒と併用すべき好ましい金属カルボン酸塩触媒である。他の適当な触媒として、錫 - 硫黄触媒、例えばジブチル錫ジラウリルメルカプチドおよびジメチル錫ジラウリルメルカプチドのようなジアルキル錫ジラウリルメルカプチドなどが挙げられる。適当な第3級アミン触媒のいくつかの例として、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリブチルアミン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミンおよびN, N - ジメチルエタノールアミンのような化合物が挙げられる。

30

【0049】

本発明の好適な実施態様に従えば、上記式に相当する触媒を1以上のカルボン酸錫触媒と組み合わせて使用することは好ましい。好適なカルボン酸錫は、ジラウリン酸ジメチル錫および/またはジラウリン酸ジブチル錫を含んでなる。

40

【0050】

本発明の好適な実施態様に従って2以上の触媒を組み合わせて使用する際、両触媒の総量は、一般に、すでに開示した量の範囲内にあるべきである。言い換えれば、存在する全触媒の総量は、全触媒が成分(B)100重量%を基準として少なくとも約0.1重量%～約6.0重量%、好ましくは約0.5重量%～約2.5重量%、もっとも好ましくは約1重量%～約1.5重量%存在するような量であるべきである。本発明において、上記構造に相当する構造を有するアミン触媒とカルボン酸錫触媒を好適に組み合わせて使用する際には、(上記構造の)アミン触媒が50～90重量%の量で存在し、カルボン酸錫触媒

50

が10～50重量%の量で存在し、それらの重量%の合計が触媒成分の100重量%となることは好ましい。より具体的には、この結果として、典型的には、特定の式に相当するアミン触媒は、全触媒0.1～6.0重量%のうち50～90重量%を占め、カルボン酸錫触媒は、全触媒0.1～6.0重量%のうち約10～約50重量%を占めることになり、個々の触媒の重量%の合計は、触媒の100重量%となる。

【0051】

本発明のための適当な安定剤として、本発明のエラストマーにおいて顕著な黄変を防止し得る任意の既知の組成物を含むと考えられる光安定剤が挙げられる。本発明においては、光安定剤には、ヒンダードアミン光安定剤、紫外線(UV)吸収剤および/または抗酸化剤が含まれると理解し得る。

【0052】

ヒンダードアミン光安定剤のいくつかの例として、これらに限定されないが、例えば2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン部分から誘導されるような化合物、モルホリノン、ピペラジノン、ピペラジンジオン、オキサゾリジン、イミダゾリンなどを含有するような他の型のヒンダードアミンが挙げられる。適当なヒンダードアミン光安定剤の具体例として、これらに限定されないが、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ[{6-1, 1, 3, 3-テトラメチル-ブチル} イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} -ヘキサメチレン{ (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、ポリ[(6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル) { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} -ヘキサメチレン{ (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、コハク酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの重縮合物、N, N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンと2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジンの重縮合物、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンと1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸との重縮合物ならびにビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートのような化合物が挙げられる。

【0053】

ベンゾフラノン安定剤として、例えば5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンなどが挙げられる。セミカルバジド安定剤として、例えば1, 6-ヘキサメチレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-p-フェニレン)ビス(N, N-ジエチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-p-フェニレン)ビス(N, N-ジエチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-p-フェニレン)ビス(N, N-ジイソプロピルセミカルバジド)、4, 4'-(p-キシリレン)ビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、1, 4-シクロヘキシレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)などが挙げられる。

【0054】

本発明のための適当な紫外線(UV)安定剤として、例えば2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-

10

20

30

40

50

tert - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - tert - アミ
 ル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビ
 ス(、 - ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - ヒドロキシ - 4 -
 オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 4 - ジ
 - tert - ブチルフェニル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエ
 ート、n - ヘキサデシル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート
 、エチル - 2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリレート、2, 4 - ジヒドロキシベンゾ
 フェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 - (2 - ヒドロキシ
 シ - 4 - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビ
 ス(、 - ジメチルベンジル) フェニル] - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5
 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、
 メチル3 - [3 - tert - ブチル - 5 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4
 - ヒドロキシフェニル] プロピオネートと(分子量約300の) ポリエチレングリコール
 との縮合物、ヒドロキシフェニル - ベンゾトリアゾール誘導体、2 - (4, 6 - ジフェニ
 ル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - ヘキシルオキシフェノールおよび2 - [4
 , 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル] - 5
 - オクチルオキシフェノールなどならびにこれらの混合物が挙げられる。

【0055】

本発明に有用である適当な抗酸化剤のいくつかの例として、n - オクタデシル - 3, 5
 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート；ネオペンタンテトライル
 テトラキス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート)；ジ
 - n - オクタデシル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネ
 ート；1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)
 イソシアヌレート；1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert
 - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン；3, 6 - ジオキサオクタメチレンビス
 (3 - メチル - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート)；2, 2'
 - エチリデン - ビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)；1, 3, 5 - トリス
 (2, 6 - ジメチル - 4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレー
 ト；1, 1, 3, 5 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニ
 ル) ブタン；1, 3, 5 - トリス[2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ
 シヒドロシナモイルオキシ) エチル] イソシアヌレート；3, 5 - ジ - (3, 5 - ジ -
 tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) メシトール；1 - (3, 5 - ジ - tert
 - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 3, 5 - ジ(オクチルチオ) - s - トリアジン；
 N, N' - ヘキサメチレン - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒド
 ロシナムアミド)；エチレンビス[3, 3 - ジ(3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキ
 シフェニル) ブチレート]；ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒド
 ロシナモイル) ヒドラジド；N, N - ジ - (C₁₂ - C₂₄ アルキル) - N - メチル -
 アミンオキシドなどのような化合物が挙げられる。本発明において抗酸化剤として使用す
 べき他の適当な化合物として、例えば2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノ
 ール、2 - tert - ブチル - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジシクロペンチル
 - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジオクタデシル - 4 - メチルフェノール、2, 4, 6
 - トリシクロヘキシルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシメチル
 フェノールなどのようなアルキル化モノフェノール；例えば2, 6 - ジ - tert - ブチ
 ル - 4 - メトキシフェノール、2, 5 - ジ - tert - ブチル - ヒドロキノン、2, 5 -
 ジ - tert - アミルヒドロキノン、2, 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシルオキシフェ
 ノールなどのようなアルキル化ヒドロキノン；例えば2, 2' - チオ - ビス(6 - tert
 - ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - チオ - ビス(4 - オクチルフェノール)
 、4, 4' - チオ - ビス(6 - tert - ブチル - 2 - メチルフェノール)などのよう
 なヒドロキシル化チオジフェニルエーテル；例えば2, 2' - メチレン - ビス(6 - tert
 - ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス(4 - メチル - 6 -

10

20

30

40

50

シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス[6-(-メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2'-メチレン-ビス[6-(, -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、ジ(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ジ[2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチル-ベンジル)-6-tert-ブチル-4-エチルフェニル]テレフタレートなどのようなアルキリデン-ビスフェノール;例えば1,3,5-トリ(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、ジ(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、ビス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)ジチオールテレフタレートなどのようなベンジル化合物;例えば4-ヒドロキシラウリン酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、2,4-ビス-オクチルメルカプト-6-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-s-トリアジンなどのアシルアミノフェノール;例えばN,N'-ジ(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヘキサメチレンジアミンなどのような-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド;例えばジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-(4-tert-オクチルフェニル)-1-ナフチルアミンなどのようなジアリールアミンが挙げられる。

10

20

【0056】

特に好適な安定剤は、Tinuvin 765であって、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケートとして既知でもある。Tinuvin 765は、Ciba Specialty Chemicalsから市販され、UV安定剤、抗酸化剤およびヒンダードアミン光安定剤のブレンドである。

【0057】

本発明に従えば、有機および無機化合物を含む、1以上の顔料および/または染料は、存在してもよい。適当な無機顔料として、例えば、酸化鉄、二酸化チタン、酸化ニッケル、酸化クロムおよびコバルトブルーのような酸化顔料ならびに硫化亜鉛、ウルトラマリン、希土類の硫化物、バナジン酸ピスマス、ならびに本発明の目的のための顔料と考えられるカーボンブラックが挙げられる。特にカーボンブラックは、気体またはファーンエスプロセスによって得られた酸性ないしアルカリ性カーボンブラックならびに化学表面変性カーボンブラック、例えばスルホン基またはカルボキシル基含有カーボンブラックである。適当な有機顔料として、例えばモノアゾ系、ジスアゾ系、アゾレーキ系、-ナフトール系、ナフトールAS系、ベンゾイミダゾロン系、ジアゾ縮合系、アゾ金属錯体系、イソインドリノン系およびイソインドリン系のもの、さらに例えばフタロシアニン系、キナクリドン系、ペリレン系、ペリノン系、チオインジゴ系、アントラキノ系、ジオキサジン系、キノフタロン系およびジケトピロロピロール系に由来する多環式顔料が挙げられる。適当な顔料として、前記顔料の固溶体、例えばカーボンブラック被覆金属、マイカもしくはタルク顔料、例えば酸化鉄被覆マイカCVDのような有機および/または無機顔料と有機および/または無機顔料の混合物ならびに前記顔料間での混合物も挙げられる。他の適当な顔料として、レーキ化染料、例えばスルホン基および/またはカルボキシル基含有染料のCa、MgおよびAlレーキなどが挙げられる。既知のアゾ金属錯体顔料またはその互変異性形態の群に由来する顔料も適当である。他の適当な顔料として、例えばアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムの金属フレーク顔料が挙げられる。金属フレーク、特にアルミニウムフレークは、リーフィングまたはノンリーフィングであることも可能である。

30

40

【0058】

また、本発明のための適当な顔料として、UV Solutionsシリーズの一部として販売されているかまたはColormatch DRシリーズの一部として販売されて

50

いる Plasticolors Inc. から市販されている顔料が挙げられる。本発明に従って適当であると知られている UV Solutions シリーズの顔料として、例えば UVS 20519、UVS 20947、UVS 20883 および UVS 20571 が挙げられる。また、DR 20845 および DR 20942 として市販されている顔料も適当である。これらの顔料は、その組成物内に 1 以上の既知の種類の安定剤を組み入れてよく、従って、別個の安定剤が不要である。例えば、UVS 20519 は、カーボンブラック顔料およびブチルベンジルフタレートと他の添加剤および安定剤との組み合わせである。顔料 DR - 20942 は、カーボンブラックおよびリン酸エステル塩と他の添加剤との組み合わせである。

【0059】

10

適当な添加剤として、乳化剤および気泡安定剤のような界面活性添加剤も挙げられる。その例として、N - ステアリル - N' , N' - ビス - ヒドロキシエチルウレア、オレイルポリオキシエチレンアミド、ステアリルジエタノールアミド、イソステアリルジエタノールアミド、ポリオキシエチレングリコールモノオレート、ペンタエリトリトール / アジピン酸 / オレイン酸エステル、オレイン酸のヒドロキシエチルイミダゾール誘導体、N - ステアリルプロピレンジアミンおよびヒマシ油スルホネートまたは脂肪酸のナトリウム塩が挙げられる。例えばドデシルベンゼンスルホン酸またはジナフチルメタンスルホン酸のようなスルホン酸ならびに脂肪酸のアルカリ金属またはアンモニウム塩も、界面活性添加剤として使用してもよい。

【0060】

20

適当な気泡安定剤として、水溶性ポリエーテルシロキサンが挙げられる。この化合物の構造は、一般に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーが、ポリジメチルシロキサン基に結合しているような構造である。このような気泡安定剤は、例えば米国特許第 2764565 号に記載されている。触媒および界面活性剤に加えて、本発明の成形品組成物に使用し得る他の添加剤として、窒素を含む既知の発泡剤、気泡調節剤、難燃剤、可塑剤、抗酸化剤、UV 安定剤、接着促進剤、染料、充填剤および補強剤、例えば繊維もしくはフレーク形態のガラスまたは炭素繊維などが挙げられる。

【0061】

本発明の成形物は、RIM 法によって密閉鋳型内で成分を反応させることによって製造する。本発明による組成物は、約 100 ~ 120 (好ましくは 105 ~ 110) の範囲のイソシアネート指数で従来の加工技術を用いて成形してもよい。用語「イソシアネート指数」(一般に NCO 指数とも称される)とは、ここでは、イソシアネートの当量をイソシアネート反応性水素含有材料の全当量で割って得られた商を 100 倍したものと定義する。

30

【0062】

一般に、RIM 法においては、2 つの別個の流れをよく混合し、次いで適当な鋳型に射出するが、2 以上の流れを用いることができる。第 1 の流れは、ポリイソシアネート成分を含有し、一方、第 2 の流れはイソシアネート反応性成分および含むべき他の添加剤を含有する。

【0063】

40

以下の実施例は、本発明の組成物の製法および使用をさらに詳細に説明する。上記の開示中に記載された本発明は、これらの実施例によって精神または範囲のいずれも限定されるべきではない。当業者は、以下の製造手順の条件および工程の既知の変形を、これらの組成物を製造するために使用し得ることを容易に理解するであろう。特記しない限り、全ての温度は、摂氏温度であり、全ての部および百分率は、それぞれ重量部および重量 % である。

【実施例】

【0064】

イソシアネートA : NCO基含有率約30%および官能価約2.3を有し、トリマーとモノマー比約65重量%と35重量%まで水酸化N,N,N-トリメチルベンゼン-メタナミニウム触媒の存在下にイソホロンジイソシアネートを部分三量化することによって調製された、イソホロンジイソシアネートのトリマー。

【0065】

ポリオールA : 公称官能価約3、分子量約6000、OH価約28および最大約0.005 meq/gの不飽和を有するポリエーテルポリオール。該ポリエーテルポリオールは、約20%EOキャップを有する、グリセリンをプロピレンオキシド/エチレンオキシドと二重金属シアニド触媒の存在下に反応させた反応生成物を含んでなる。

10

【0066】

ポリオールB : 約4の公称官能価、分子量約350およびOH価約630を有し、エチレンジアミンのプロポキシ化生成物を含んでなる架橋剤。

【0067】

ポリオールC : 公称官能価約3、OH価約28および分子量約6000を有するグリセリン開始ポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレンポリエーテルポリオール。

20

【0068】

EG : エチレングリコール。

【0069】

触媒A : GE SiliconesからFomrez UL-28として市販されているジラウリン酸ジメチル錫。

30

【0070】

触媒B : Air ProductsからPolycat DBUとして市販されている第3級アミン触媒、具体的には、1,8-ジアゾビスクロ(5.4.0)ウンデス-7-エン。

【0071】

界面活性剤A : GE SiliconesからNiax L-1000として市販されているシリコーン界面活性剤。

【0072】

顔料A : Plasticolors CorpからColormatch DR-20845として市販されているカーボンブラックポリオール分散顔料。

40

【0073】

顔料B : Plasticolors CorpからColormatch DR-20942として市販されている、UV安定添加剤を加えたカーボンブラックポリオール分散顔料。

【0074】

50

顔料C : P l a s t i c o l o r s I n c . から C o l o r m a t c h D R - 2 0 5 1 9 とし て 市 販 さ れ て い る 、 U V 安 定 添 加 剤 を 加 え た カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク 可 塑 剤 分 散 顔 料 。

【 0 0 7 5 】

UV安定剤 : C i b a C o r p . から T i n u v i n B 7 5 とし て 市 販 さ れ て い る 、 組 み 合 わ せ た 紫 外 線 安 定 剤 。

【 0 0 7 6 】

一般手順

10

上 記 成 分 は 、 反 応 射 出 成 形 物 品 を 製 造 す る た め に 使 用 し た 。 使 用 す る 具 体 的 な 材 料 お よ び そ の 材 料 の 量 。

【 0 0 7 7 】

実 施 例 1 ～ 1 4 の ポ リ ウ レ タ ン 形 成 性 系 は 、 M i n i R I M シ リ ン ダ ー 機 を 用 い て 射 出 し た 。 イ ソ シ ア ネ ー ト 反 応 性 材 料 お よ び 種 々 の 添 加 剤 は 、 該 機 械 の B 面 に 入 れ 、 適 当 量 の イ ソ シ ア ネ ー ト 成 分 は 、 A 面 に 充 填 し た 。 M i n i R I M は 、 H e n n e c k e m q 8 M i x h e a d を 備 え て い た 。 B 面 は 9 0 ° F に 予 備 加 熱 し 、 A 面 は 9 0 ° F に 加 熱 し た 。 該 材 料 は 、 射 出 圧 力 2 0 0 b a r お よ び 射 出 速 度 4 0 0 g / 秒 に て 射 出 し た 。 該 材 料 は 、 約 1 6 5 ° F に 加 熱 し た 3 × 2 0 0 × 3 0 0 m m の 平 坦 プ ラ ッ ク 鋳 型 に 射 出 し た 。 6 0 秒 の 保 圧 時 間 後 、 該 部 品 を 離 型 し た 。 物 理 特 性 は 、 A S T M 標 準 に 従 っ て 決 定 し た 。

20

【 0 0 7 8 】

以 下 の A S T M 試 験 法 は 、 本 出 願 の 実 施 例 に お い て 使 用 し た 。

【 0 0 7 9 】

【 表 1 】

ASTM試験	
特性	ASTM試験番号
曲げ弾性率	D3489 (D790方法I)
ショアA硬度	HA2240
ショアD硬度	HD2240
引裂強度	D624
引っ張り強度	D412
極限伸び%	D412
圧縮永久歪	D395

30

【 0 0 8 0 】

【表 2】

表 1：本発明の実施例

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポリオール A	88	88	88
ポリオール B	2	2	2
EG	11	11	11
触媒 A	0.5	0.5	0.5
触媒 B	1.0	1.0	1.0
界面活性剤 A	1.0	1.0	1.0
顔料 A	5		
顔料 B		5	
顔料 C			5
UV安定剤	3		
イソシアネート A	100	100	100
イソシアネート指数	105	105	105

10

20

【0081】

【表 3】

表 2：比較例

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポリオール C	88	88	88
ポリオール B	2	2	2
EG	11	11	11
触媒 A	0.5	0.5	0.5
触媒 B	1.0	1.0	1.0
界面活性剤 A	1.0	1.0	1.0
顔料 A	5		
顔料 B		5	
顔料 C			5
UV安定剤	3		
イソシアネート A	100	100	100
イソシアネート指数	105	105	105

30

40

【0082】

【表 4】

表 3 : Delta E の結果

	500時間でのDelta E	1000時間でのDelta E	2000時間でのDelta E
実施例1	1.3	2	0.7
実施例2	1.7	2.5	1.2
実施例3	1.5	1.7	0.9
実施例4	1.67	2.1	1.54
実施例5	2.1	3.8	1.4
実施例6	2.9	1.9	1.5

実施例における全耐候性データは、Miami CycleにてWR65 Weatherometer上で行った。

10

【0083】

【表 5】

表 4 : 実施例 7 および 8 の処方物

	実施例7	実施例8
ポリオールA	88	88
EG	11	12
触媒A	0.5	0.5
触媒B	1	1
界面活性剤	1	
ISO A	57.6	62.26
イソシアネート指数	105	105
ゲル時間(秒)	6	6
ショット時間(秒)	0.9	0.9
離型時間(秒)	60	60
密度(pcf)	65	65
サンプルの数	6	6

20

30

【0084】

【表 6】

表 5 : 実施例 7 および 8 の特性

	実施例7	実施例8
密度(pcf)	65	65.05
曲げ弾性率(psi)	7454	7824
硬度－1秒でのショアA	88	88
硬度－1秒でのショアD	32	34
引裂強度－ダイC(pli)	254	257
引っ張り強度(psi)	1972	2138
伸び率(%)	203	203
25%での圧縮永久歪(%)	48	42

40

【0085】

【表 7】

表 6：実施例 9 および 10

	実施例9	実施例10
ポリオールA		88.00
ポリオールB	3.00	3.00
ポリオールC	88.00	
EG	12.00	12.00
界面活性剤A	1.00	1.00
顔料B	5.00	5.00
触媒A	0.50	0.50
触媒B	1.00	1.00
イソシアネートA	69.56	68.56
イソシアネート指数	105.0	105.0
成形密度	68.00	68.00
500kJ/m ² でのDelta E	1.7	1.6
1500kJ/m ² でのDelta E	2.5	1.5
2000kJ/m ² でのDelta E	1.9	1.0

【0086】

【表 8】

表 7：実施例 11 および 12

	実施例11	実施例12
ポリオールA		88.00
ポリオールB	3.00	3.00
ポリオールC	88.00	
EG	12.00	12.00
界面活性剤A	1.00	1.00
顔料A	6.00	6.00
触媒A	0.50	0.50
触媒B	1.00	1.00
イソシアネートA	69.67	68.67
イソシアネート指数	105.0	105.0
成形密度	68.00	68.00
500kJ/m ² でのDelta E	1.0	0.69
1000kJ/m ² でのDelta E	2.5	0.76
2000kJ/m ² でのDelta E	2.3	1.0

【0087】

【表 9】

表 8：実施例 13 および 14

	実施例13	実施例14
ポリオールA		88.00
ポリオールB	3.00	3.00
ポリオールC	88.00	
EG	12.00	12.00
界面活性剤A	1.00	1.00
顔料C	6.00	6.00
触媒A	0.50	0.50
触媒B	1.00	1.00
イソシアネートA	69.40	68.40
イソシアネート指数	105.0	105.0
成形密度	68.00	68.00
500kJ/m ² でのDelta E	0.89	1.4
1000kJ/m ² でのDelta E	3.1	1.1
2000kJ/m ² でのDelta E	2.2	0.6

10

20

【0088】

例示の目的で本発明を上記に詳しく説明したが、そのような詳細は、単なる例示目的にすぎず、請求の範囲によって限定され得ることを除き、本発明の意図および範囲から逸脱せずに当業者によって変更され得ると理解される。

フロントページの続き

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 スティーブン・ジェイ・ハラシン

アメリカ合衆国 1 5 0 6 4 - 9 7 4 3 ペンシルベニア州モーガン、サイガン・ロード 2 1 8 番

(72)発明者 リチャード・アール・ローズラー

アメリカ合衆国 1 5 0 9 0 - 7 5 8 3 ペンシルベニア州ウェックスフォード、ヒルクレスト・サークル 8 6 3 番

(72)発明者 リック・ブイ・スターチャー

アメリカ合衆国 1 5 0 6 1 - 2 6 3 7 ペンシルベニア州モナカ、ウィルヘルム・ドライブ 1 0 8 番

(72)発明者 キャロル・エル・キニー

アメリカ合衆国 1 5 3 3 0 - 0 5 8 3 ペンシルベニア州エイティ・フォー、ボックス 4 5 8 3

(72)発明者 ジェイムズ・ティ・ギャレット

アメリカ合衆国 2 2 9 6 3 バージニア州パルミラ、アウト・オブ・バウンズ・ロード 1 5 番

審査官 福井 悟

(56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 0 1 2 4 1 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 3 4 2 3 4 0 (J P , A)

特開平 0 9 - 0 0 3 1 5 2 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 0 7 0 1 1 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 G

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)