

(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2005-505437

(P2005-505437A)

(43) 公表日 平成17年2月24日(2005.2.24)

(51) Int.Cl.⁷

B 3 2 B 27/22

// A 4 1 D 19/00

F I

B 3 2 B 27/22

A 4 1 D 19/00

テーマコード (参考)

3 B 0 3 3

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 68 頁)

(21) 出願番号 特願2003-503438 (P2003-503438)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月7日 (2002.6.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年12月4日 (2003.12.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/017986
 (87) 国際公開番号 W02002/100639
 (87) 国際公開日 平成14年12月19日 (2002.12.19)
 (31) 優先権主張番号 01113948.2
 (32) 優先日 平成13年6月8日 (2001.6.8)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 590005058
 ザ プロクター アンド ギャンブル カ
 ンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ
 ー, ワン プロクター アンド ギャンブ
 ル プラザ (番地なし)
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者 イタロ コルザーニ
 イタリア アイー 6 6 1 0 0 チエッティ
 ヴィア アール. コッチア 4 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化された水蒸気透過性及び寸法安定性を有する、水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体、及び前記構造体を含む物品

(57) 【要約】

本発明は、強化された水蒸気透過性及び寸法安定性を有する、水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体に関する。多層構造体は、熱可塑性ポリマー及び好適な親水性可塑剤を含むことができる熱可塑性組成物を含む。こうした構造体は物品、好ましくは成形された三次元物品の中に使用され、これは水蒸気透過性、液体透過性、及び寸法安定性が望ましい様々な用途を見出すことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第一層、及び少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第二層を含む、水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体であって、前記第二層が：

ポリウレタン、ポリ - エーテル - アミドブロックコポリマー、ポリエチレン - アクリル酸コポリマー、ポリエチレンオキシドとそのコポリマー、ポリラクチドとコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、コポリエステル、ポリエステルブロックコポリマー、スルホン化ポリエステル、ポリ - エーテル - エステルブロックコポリマー、ポリ - エーテル - エステル - アミドブロックコポリマー、ポリアクリレート、ポリアクリル酸と誘導体、イオノマー、ビニルアセテートの含有量が少なくとも 28 重量%であるポリエチレン - ビニルアセテート、ポリビニルアルコールとそのコポリマー、ポリビニルエーテルとそのコポリマー、ポリ - 2 - エチル - オキサゾリンと誘導体、ポリビニルピロリドンとそのコポリマー、熱可塑性セルロース誘導体、及びそれらの混合物から成る群から選択される熱可塑性ポリマーまたはポリマーの混合物

10

を含み、

その際、前記第二層が、酸、エステル、アミド、アルコール、多価アルコール、またはこれらの混合物から成る群から選択される、好適な相溶性の親水性可塑剤または親水性可塑剤のブレンドを更に含み、

前記第一層が前記第二層の吸水率より低い吸水率を有することを特徴とし、前記吸水率が両方共試験方法 A S T M D 570 - 81 により測定される、水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体。

20

【請求項 2】

前記水蒸気透過性、液体不透過性の第一層が、ポリウレタン、ポリ - エーテル - アミドブロックコポリマー、ポリエチレン - アクリル酸コポリマー、ポリエチレンオキシドとそのコポリマー、ポリラクチドとコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、コポリエステル、ポリエステルブロックコポリマー、スルホン化ポリエステル、ポリ - エーテル - エステルブロックコポリマー、ポリ - エーテル - エステル - アミドブロックコポリマー、ポリアクリレート、ポリアクリル酸と誘導体、イオノマー、ポリエチレン - ビニルアセテート、ポリビニルアルコールとそのコポリマー、ポリビニルエーテルとそのコポリマー、ポリ - 2 - エチル - オキサゾリンと誘導体、ポリビニルピロリドンとそのコポリマー、熱可塑性セルロース誘導体、及びこれらの混合物から成る群から選択される熱可塑性ポリマーまたはポリマーの混合物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体。

30

【請求項 3】

前記水蒸気透過性、液体不透過性の第一層が、酸、エステル、アミド、アルコール、多価アルコール、またはそれらの混合物から成る群から選択される、好適な相溶性の親水性可塑剤または親水性可塑剤のブレンドを更に含み、前記好適な相溶性の親水性可塑剤または前記親水性可塑剤のブレンドが、50 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下、より好ましくは 0 重量%の量であることを特徴とする、請求項 2 に記載の水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体。

40

【請求項 4】

前記第一層が 10 % 未満の、好ましくは 5 % 未満の、及びより好ましくは 2 % 未満の A S T M D 570 - 81 による吸水率を有し、及び前記第二層が、少なくとも 30 % の、好ましくは少なくとも 40 % の、及びより好ましくは少なくとも 50 % の A S T M D 570 - 81 による吸水率を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体。

【請求項 5】

少なくとも $500 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 、好ましくは少なくとも $1000 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 、より好ましくは少なくとも $1500 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ の水蒸気透過度 (W V T R) を有する

50

ことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項 6】

水蒸気透過性、液体不透過性物品であって、前記物品が請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多層構造体を含み、その際好ましくは、前記の少なくとも第一層が、前記物品中の前記構造体の最外層を構成することを特徴とする物品。

【請求項 7】

前記物品が成形された三次元物品であることを特徴とする、請求項 6 に記載の水蒸気透過性、液体不透過性物品。

【請求項 8】

前記物品が前記多層構造体から製造され、及びその際、前記多層構造体の前記少なくとも第一層が、前記物品の外部層を構成する、請求項 6 または 7 に記載の水蒸気透過性、液体不透過性物品。 10

【請求項 9】

前記物品がハンドカバー物品であることを特徴とする、請求項 8 に記載の水蒸気透過性、液体不透過性物品。

【請求項 10】

前記物品が手袋であることを特徴とする、請求項 9 に記載の水蒸気透過性、液体不透過性物品。

【請求項 11】

前記多層構造体の合計の厚さが、約 10 ~ 約 1000 マイクロメートル、好ましくは約 20 ~ 約 400 マイクロメートル、及びより好ましくは約 40 ~ 約 200 マイクロメートルであることを特徴とする、請求項 10 に記載の手袋。 20

【請求項 12】

前記多層構造体の前記少なくとも第一層の厚さが、前記合計の厚さの 10 % 以下、好ましくは前記合計の厚さの 5 % 以下、及びより好ましくは前記合計の厚さの 3 % 以下であることを特徴とする、請求項 11 に記載の手袋。

【請求項 13】

少なくとも $500 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 、好ましくは少なくとも $1000 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 、より好ましくは少なくとも $1500 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ の水蒸気透過度 (WVTR) を有することを特徴とする、請求項 12 に記載の手袋。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水蒸気透過性及び液体不透過性であり、並びに強化された水蒸気透過性及び寸法安定性を有する多層構造体に関する。こうした構造体は物品に、好ましくは成形された三次元物品に使用され、これは液体不透過性と相まって水蒸気透過性が望ましい様々な用途を見出すことができる。

【背景技術】

【0002】

水蒸気透過性を提供することに加えて、液体障壁を提供する構造体を含む物品は、当該技術分野において既知である。この種類の水蒸気透過性、液体不透過性物品に特に好ましいのは、親水性熱可塑性組成物が形成する連続構造体、例えば連続フィルムであり、これは材料内の開孔または開口を通しての水蒸気の流れを可能にさせないが、水蒸気濃度がより高いフィルムの片方側から水を吸収し、水蒸気濃度がより低いフィルムの反対側にそれを脱着または蒸発させることによりフィルムを通して顕著な量の水蒸気を移動させる。こうした連続フィルムはまた、モノリシックフィルムとして当該技術分野において既知である。

【0003】

例えば、PCT 国際公開特許 WO 95 / 16746 は、a) ブロックコポリエーテルエステル、ブロックコポリエーテルアミド (例えば、ペバックス (Pebax (商標)))、及び 40 50

／またはポリウレタン、b)(a)と相溶性でない熱可塑性ポリマー、及びc)混和剤の混合物から調製されるフィルムを開示している。フィルムは液体不透過性で、1日当たり約700 g / m²の水蒸気透過性を有する。また、米国特許第5,447,783号は、少なくとも三つの層を有する蒸気透過性、耐水性の多成分フィルム構造体を開示している。外層は、1.3~7.6マイクロメートルの厚さ、及び400~2500 g / m²・24 hのWVTRを有する疎水性のコポリエーテルエステルエラストマーであり、内層は7.6~152マイクロメートルの厚さ、及び少なくとも3500 g / m²・24 hのWVTRを有する親水性コポリエーテルエステルエラストマーである。

【0004】

米国特許第5,445,875号は、耐水性、耐血液性、及び耐ウイルス性の、通気性の積層体を開示している。この積層体は、織布／不織布、及び約1ミル(25.4マイクロメートル)の厚さを有するハイトレル(Hytrel(商標))のような押出成形フィルムを含む。

10

【0005】

その他の複合積層体は、例えば織布の外層及び微多孔性ポリウレタン膜の内層を含む外科手術衣用の三積層布地を開示する米国特許第5,599,610号に記載されている。ミクロ孔質フィルムは、12~55マイクロメートルの厚さ、及び直立状態で1100 g / m²・24 h、逆向きで5500 g / m²・24 h(ASTM E96-B)のMVTRを有する。層を結合するには、ポリエーテルポリウレタン接着剤が用いられる。

【0006】

20

同様に、米国特許第5,532,053号は、不織布材に積層することができる水蒸気透過の高い医療用フィルムを開示している。この積層フィルムは、ポリエーテルエステルコポリマーの第一層、並びに特定のポリマー群から選択される第二層及び第三層を含む。このフィルムは750 g / m²・24 hより高いMVTR(ASTM F-1249)、及び1ミル(25.4マイクロメートル)未満、好ましくは0.6ミル~0.75ミル(15~19マイクロメートル)の厚さを有する。

【0007】

米国特許第4,938,752号は、透水性が低く、500 g / m²・24 hの水蒸気透過性(指定された上記の試験で測定)、及び5~35マイクロメートルの厚さを有するコポリエーテルエステルのフィルムを含む吸収性物品を開示している。支持基材については

30

【0008】

米国特許第4,493,870号は、少なくとも1000 g / m²・24 hのMVTR(ASTM E96-66)を有し、5~35マイクロメートルの厚さを有するコポリエーテルエステルのフィルムで被覆された繊維材料を含む、柔軟性のある層状の耐水性製品を開示している。

【0009】

GB2024100は、水蒸気透過性であるが液体は通さない微多孔性の疎水性外層、及びMVTRが1000 g / m²・24 hを超えるポリエーテルポリウレタンの親水性内層を有する、柔軟性のある層状の耐水性物品を開示している。

40

【0010】

われわれの特許出願であるPCT国際公開特許WO99/64078及びWO99/64499には、熱可塑性組成物を含む成形された三次元物品が開示されており、この熱可塑性組成物は、親水性の水蒸気透過性、液体不透過性連続構造体、例えば前記物品中に含まれる、水蒸気透過性及び液体不透過性の好ましい特性を有する層を製造する。熱可塑性組成物は、好ましい熱可塑性ポリマー、例えばポリウレタン、ポリ-エーテル-アミドブロックコポリマー、ポリエチレン-アクリル酸コポリマー、ポリエチレンオキシドとそのコポリマー、ポリラクチドとコポリマー、ポリアミド、ポリエステルブロックコポリマー、スルホン化ポリエステル、ポリ-エーテル-エステルブロックコポリマー、ポリ-エーテル-エステル-アミドブロックコポリマー、ポリアクリレート、ポリアクリル酸と誘導体

50

、イオノマー、ビニルアセテートの含有量が少なくとも28重量%であるポリエチレン・ビニルアセテート、ポリビニルアルコールとそのコポリマー、ポリビニルエーテルとそのコポリマー、ポリ-2-エチル-オキサゾリンと誘導体、ポリビニルピロリドンとそのコポリマー、熱可塑性セルロース誘導体、またはそれらの混合物を含む。開示された好ましい熱可塑性組成物はまた、既知の方法により、例えば所望の厚さを有する好適な層を基材上にコーティングすることにより、水蒸気透過性液体不透過性構造体を成形された物品内に含まれるように提供するために、容易に加工可能であり、そのため前記物品を製造する際に例えば押出成形装置のような複雑な加工装置の必要性を回避しながら前記熱可塑性組成物の加工を容易にする。これは、熱可塑性ポリマーの粘度を低下させる好適な可塑剤の組成物中への包含により熱可塑性ポリマーの粘度を修正することにより達成される。これは、これらの好ましい熱可塑性組成物の加工条件に、温度及び圧力に関してそれほど厳しくない選択された成形方法を使用することを可能にし、こうした方法とは例えばフィルムまたは層形態の水蒸気透過性、液体不透過性構造体を形成するための、基材上への低粘度のホットメルトの直接コーティングについて当該技術分野において既知のものである。

10

20

30

40

50

【0011】

加えて、上記の特許出願に記載されているように、熱可塑性組成物中の可塑剤または可塑剤のブレンドを好適に選択することにより、水蒸気透過性、液体不透過性構造体、例えばフィルムまたは層を含む、成形された三次元の水蒸気透過性液体不透過性物品を得ることができ、これは前記熱可塑性組成物を含み、熱可塑性組成物を含むが可塑剤または可塑剤のブレンドを含まない対応する構造体と比較した場合に、向上された水蒸気透過性を有する。もちろん好ましい可塑剤または可塑剤のブレンドは、熱可塑性組成物の粘度を調整することもまたでき、例えばフィルムまたは層形態の前記構造体を簡易化した方法で熱可塑性組成物から形成が可能であるようにする。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記の特許出願による上記の物品はよく機能するが、異なる熱可塑性組成物を有する少なくとも二つの層を含む水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体の使用により、上記の物品を寸法安定性についても改善できることが意外にも見出された。実際、上記の特許出願による物品はそれらの親水性組成物の故に高度に通気性であるため非常に有用であるが、特定の用途、特に液体の水と接触することを意図するかまたは液体の水と接触する可能性のある物品、例えば台所用または作業用手袋については、本発明による水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体の使用により、それらが液体の水を吸収して膨潤する（従ってそれらはその寸法が変化する）のを回避することにより、それらが寸法安定性について改善されることが見出された。前記多層構造体は、少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第一層（これは液体の水と接触することを意図する）、及び少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第二層（これは前記第一層により、液体の水と接触することから保護されることを意図する）を含み、その際前記第一層は前記第二層の吸水率より低い吸水率を有する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第一層、及び少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第二層を含む、水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体に関し、前記第二層は：

ポリウレタン、ポリ-エーテル-アミドブロックコポリマー、ポリエチレン-アクリル酸コポリマー、ポリエチレンオキシドとそのコポリマー、ポリラクチドとコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、コポリエステル、ポリエステルブロックコポリマー、スルホン化ポリエステル、ポリ-エーテル-エステルブロックコポリマー、ポリ-エーテル-エステル-アミドブロックコポリマー、ポリアクリレート、ポリアクリル酸と誘導体、イオノマー、ビニルアセテートの含有量が少なくとも28重量%であるポリエチレン・ビニルアセ

テート、ポリビニルアルコールとそのコポリマー、ポリビニルエーテルとそのコポリマー、ポリ - 2 - エチル - オキサゾリンと誘導体、ポリビニルピロリドンとそのコポリマー、熱可塑性セルロース誘導体、及びそれらの混合物から成る群から選択される熱可塑性ポリマーまたはポリマーの混合物を含み、

その際、前記第二層は、酸、エステル、アミド、アルコール、多価アルコール、またはそれらの混合物から成る群から選択される、好適な相溶性の親水性可塑剤または親水性可塑剤のブレンドを更に含み、

前記第一層は前記第二層の吸水率より低い吸水率を有することを特徴とし、前記吸水率は両方共試験方法 A S T M D 5 7 0 - 8 1 により測定される。

【 0 0 1 4 】

更に、本発明は、前記多層構造体を含む、または前記多層構造体から製造される水蒸気透過性、液体不透過性物品であって、それらが液体の水と接触する場合、または接触する可能性がある場合に良好な寸法安定性と相まって高い通気性を有する、水蒸気透過性、液体不透過性物品に関する。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 5 】

用語「通気性のある」及び「通気性」は、本明細書において「水蒸気透過性 (moisture vapour permeable)」または「水蒸気透過性 (water vapour permeable)」に対応するように意図されており、「水蒸気 (Moisture vapour)」及び「水蒸気 (water vapour)」はまた等価なものであると考えられている。

本発明により、水蒸気透過性液体不透過性多層構造体、並びに前記多層構造体を含む物品が提供される。

【 0 0 1 6 】

本発明による水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体は、少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第一層（これは液体の水と接触することを意図する）及び少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第二層（これは前記第一層により、液体の水と接触することから保護されることを意図する）を本質的に含み、その際前記第一層は前記第二層の吸水率より低い吸水率を有し、前記吸水率は両方共試験方法 A S T M D 5 7 0 - 8 1 により測定される。

【 0 0 1 7 】

水蒸気透過性、液体不透過性物品、及び特に本発明による水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体を含む、成形された三次元の水蒸気透過性、液体不透過性物品が提供される。前記多層構造体は熱可塑性組成物を、おそらく純粋なポリマーとの組み合わせとして含み、向上した水蒸気透過性、及び寸法安定性を有する。

【 0 0 1 8 】

熱可塑性組成物は、本発明の多層構造体の主要な材料または唯一の材料を構成することができる。後者の場合、構造体は熱可塑性組成物のみから製造され、次には物品はこの多層構造体から完全に構成されることができる。あるいは、熱可塑性組成物は、物品の中に含まれる複合多層構造体を作り出すために、一以上の他材料との組み合わせにより使用されることもできるし、熱可塑性組成物はまた多層構造体を完全に構成することもでき、これは次に本発明の物品の他要素と組み合わせられる。多くの場合において、成形された物品が熱可塑性組成物から実質的にまたは完全に構成されることは好ましいことであり、これにより追加の材料を使用することなく多層構造体を提供することができる。

【 0 0 1 9 】

前記熱可塑性組成物は、本発明の多層構造体に混和するのに有用であり、消費者に供給される成形された三次元であり得る物品に混和するのに有用である。故に前記物品は、二次元または平面的形態とは対照的に、何らかの三次元形態または形状を表す少なくとも一つの領域を持つ。こうした三次元形態または形状は、単純なまたは複雑な表面幾何学を伴ってもよい。この範囲を表す例には、適切な角度（90度）を規定して一つの直線で結合する二つの平面、または単純な球体のような、より単純な構造体から、非線形型に交わる二

10

20

30

40

50

つの波形表面のような、より複雑な構造体までが挙げられる。

しかしながら、平面的物品もまた本発明の多層構造体を含むことが可能である。

【0020】

前記成形された物品は、球形のボール若しくは立方体のように閉じた形態に成形されてもよいし、またはハンドカバー若しくは手袋のように一以上の開口部を有して成形されてもよい。

【0021】

導入された力または圧力に反応して、物品は変形を示す、即ちその形状を変化若しくは変更してもよい。次の定義に限定しないが、こうした変形は物品全体の全体的膨張または収縮として考えられ、一つの方法として物品表面の通常境界線内における密閉体積の変化により測定されるか、あるいは物品の最外表面により規定される限局性空間の体積変化により測定される。

10

【0022】

このような導入された力または圧力には、外部的にまたは内部的に適用される圧力の増加または減少（真空）、機械的圧縮力、及び物品の壁自体に適用される張力（即ち物品の壁の一部分を引っ張ること）が挙げられるが、これらに限定されない。

適用された力または圧力が一旦取り除かれた場合における物品の変形後の反応は、全形状の回復から不可逆的形狀変化にまで分布することができる。

こうした物品は何回も再使用できるか、または対象とする物品寿命が廃棄または再生前の1回使用だけではないように構築できる。

20

【0023】

物品、特に本発明の多層構造体を使用する成形された三次元物品は、特に水蒸気の浸透を必要とするが、液体障壁の保護がなお望ましい様々な使用分野において用いられることもできる。本発明の多層構造体を用いる物品は、その他の障壁機能を提供すること、例えば、病原体障壁、ヒトの皮膚に有害な効果を及ぼすもののような望ましくない若しくは有害な化学物質への障壁を提供すること、または阻止されるべきその他の特定要素、例えば特定の化学物質、気体、若しくは生物学的存在への選択的障壁を提供することができる。

【0024】

次の段落では、本発明の多層構造体を使用する物品が有用な利益を提供できる用途の範囲例を提供する。分類の列挙は例示を目的とするものであり、包括的なものではなく、従っ

30

【0025】

本発明の多層構造体は、吸収性物品、創傷治療物品、または化粧品のようなパーソナルケア製品内に有効に使用されることができる。非限定的例は、おむつ、衛生ナプキン、パンティライナー、失禁用製品、及び母乳パッドのような吸収性物品；創傷及び火傷用包帯剤（dressing）及び包帯（bandage）、医療用の温めまたは冷却用パッド；傷当て、医療または美容の治療用で、活性物質を含有及び供給する可能性のある、包帯または覆い；腋窩、手首、及び頭部の発汗のためのパッドのような汗取りパッド、襟インサート、靴インサート、ハットバンド；皮膚上または毛髪上に通気性のフィルム、ネイルポリッシュなどを作り出すためのメイクアップ、フェイスマスク、口紅、またはヘアージェルのような化粧品である。

40

【0026】

本発明の多層構造体を含むその他の物品は、身体または身体の部位用保護物品を含む。非限定的例は、作業着または手術着などのような保護衣類；手袋、指サック、長手袋、ミトンなどのハンドカバー；靴下、ストッキング、パンティーストッキング、靴、スリッパなどのフットまたはレッグカバー；帽子、キャップなどのヘッドカバー；コンドームのような性病予防及び避妊の工学的物品；フェイスマスク、鼻カバー、耳カバー、またはミットなどのフェイスカバー；スポーツ及びフィットネス用衣料品ウインド・チーター（wind heaters）、寝袋；男性器「競技用」サポーター、ブラジャーなどの身体サポート品；下着、保護スリーブとして、または保護パッド中に一部または全体を組み込んだものとして

50

使用するための衣類を含む。物品及び用途のその他の例としては、これに限定するものではないが、ヒト用の柔軟性衣料物品またはドレープ衣料物品、例えば、シャツ、パンツ、下着、よだれかけ、スモック、コート、スカーフ、ボディラップ (body wrap)、ストッキング、レギンス、スカート、ドレスなどの非限定的例が挙げられ；医療専門家用、農業業務用、機械組立及び修理業用、緊急公的業務用、軍用、競技用、清掃用を包含する種々の作業及び業務用の他柔軟性衣料若しくはドレープ衣料または保護シート；動物のための保護衣類が挙げられる。

【0027】

本発明の多層構造体を含む物品の更なる分類は、保護の目的のための物品を含む。好ましい保護物品は、リネン、マットレス、及び枕カバーのような保護寝具カバーを含む。またクッション、掛け布団、羽根ぶとん、ヘッドボードのようなベッドの布張り部分、またはソファ若しくはひじ掛けいすの布張り部分のための保護カバーが含まれる。他の非限定的例は、電子／電気製品用埃カバー（例えばコンピューターのキーボード、ハードドライブ、ビデオレコーダーなど）、乗り物、例えば飛行機／列車内の座席用ヘッドレストカバー、シュリンクラップ、1回使用のテーブルカバーなどのような保護物品を含む。生鮮食品及び焼いてある食品（パン、ロール、ケーキ）のような食品用などの包装用物品、例えば冷蔵庫内での食品保存用袋、または同様に電子レンジ用包装フィルム、または例えばピザのような熱い「持ち帰り用」食品用の包装がある。更なる例は、農耕または園芸用物品を含み、例えば非限定的例としては、個々のまたは特定の植物群を部分的または全体的に囲むために設置される個々の物品（容器、三次元「バッグ」）である。布張りをしたいす及びソファなどのための保護カバーのような家具用保護カバーもまた含まれる。他の別の保護物品は、建築用屋根葺き材及び家屋の覆い、スキー、ウィンドサーフ及び自転車／オートバイ用胸当てズボン、絨毯及び壁紙の裏材、キャンプ用テント、様々な品々（例えば車、テニスコート、スポーツグラウンドなど）のための保護シート、庭／温室保護用シート、テニスコート、スポーツグラウンドの閉鎖／保護用テント、低温からの植物保護のための品々などを含む。

10

20

【0028】

本発明の多層構造体が、典型的には少なくとも二つの異なる別々の溶媒またはエマルジョンに基づく組成物の形態で及び室温で、本発明による多層構造体を作り出すために、スプレー／はけ塗り／ロールコーティングにより適用される別の用途は、石、コンクリート、木材（例えば家具）のような硬質面用のあるいは剥離可能な保護コーティング、靴／皮革物品または布地のコーティング／防水用のあるいは剥離可能な保護コーティング、車用保護コーティング（例えば船による輸送中）、長期間使用しない間の、車、船などのための保護コーティング、通気性ペンキなどを含む。

30

【0029】

より一般には上述の多くの異なる用途において可能であればいつでも、本発明の多層構造体は、すでに形成された構造体として提供されることができ、あるいは液体形態（少なくとも二つの異なる及び別々の液体組成物）として、例えばスプレーまたははけ塗りにより適用されることができ、及びまた、例えば美容用、医療用、または保護用組成物中に身体への活性剤または植物への活性剤を含む可能性もある。

40

【0030】

一般に本発明の多層構造体を含むすべての物品は、一般に柔軟性であることまたは硬直性であることができる。

【0031】

本発明による多層構造体を利用する成形された三次元物品の好ましい分類は、ハンドカバー物品、より具体的には手袋を含み、これはまた二つの平らな材料部分から製造される手袋であって、少なくとも一つの材料部分は本発明の構造体を含み、この二つの部分は手の形状を典型的に規定する通常境界線の周囲で結合し、これらがその後の使用中に前記境界線中に含まれる開口部を通して手が挿入された場合に、より満たされた、より大きな体積の三次元形状を後に取る手袋も含む。

50

【 0 0 3 2 】

本発明の水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体は、本明細書で記載するように、改善された寸法安定性、及び水または水に基づく流体と接触した場合の耐性と相まって強化された通気性を提供することをわれわれは見出した。

上記の物品に、本発明による水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体を含むことにより、改善された物品を得ることができる。

【 0 0 3 3 】

特に、強化された通気性、寸法安定性、及び耐性を有する構造体は、次には非限定的例として手袋のような物品に組み込まれることができるか、または完全に構成することができるか、この物品は少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第一層、及び少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第二層を含む、水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体を利用することにより得ることができ、前記第二層は、ポリウレタン、ポリ - エーテル - アミドブロックコポリマー、ポリエチレン - アクリル酸コポリマー、ポリエチレンオキシドとそのコポリマー、ポリラクチドとコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、コポリエステル、ポリエステルブロックコポリマー、スルホン化ポリエステル、ポリ - エーテル - エステルブロックコポリマー、ポリ - エーテル - エステル - アミドブロックコポリマー、ポリアクリレート、ポリアクリル酸と誘導体、イオノマー、ビニルアセテートの含有量が少なくとも 28 重量%であるポリエチレン - ビニルアセテート、ポリビニルアルコールとそのコポリマー、ポリビニルエーテルとそのコポリマー、ポリ - 2 - エチル - オキサゾリンと誘導体、ポリビニルピロリドンとそのコポリマー、熱可塑性セルロース誘導体、及びそれらの混合物から成る群から選択される熱可塑性ポリマーまたはポリマーの混合物を含み、及びその際、前記第二層は、酸、エステル、アミド、アルコール、多価アルコール、またはそれらの混合物から成る群から選択される、好適な相溶性の親水性可塑剤または親水性可塑剤のブレンドを更に含み、その際前記第一層は前記第二層の吸水率より低い吸水率を有し、前記吸水率は両方共試験方法 A S T M D 5 7 0 - 8 1 にしたがって測定される。

【 0 0 3 4 】

好ましくは、本発明による水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体を含む物品において、多層構造体の少なくとも第一層は、物品に含まれる構造体の最外層を構成する。

より具体的には、前記多層構造体の前記第一層は好ましくは、A S T M D 5 7 0 - 8 1 により測定された、10%未満の、好ましくは5%未満の、及びより好ましくは2%未満の吸水率を有し、一方前記第二層は好ましくはA S T M D 5 7 0 - 8 1 により測定された、少なくとも30%の、好ましくは少なくとも40%の、及びより好ましくは少なくとも50%の吸水率を有する。これは、多層構造体が、例えば少なくとも二つの層から成り、前記第二層が物品の内部層またはコア層を構成し、及び前記第一層が外部層を構成し、これは液体の水と接触するかまたは接触する可能性があることを意図し、前記多層構造体から完全に製造された物品中に前記多層構造体が含まれる場合に、特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

特に、ポリウレタンに基づくフィルムから製造された通気性手袋に関して、こうした手袋の改善を取り扱う場合に、一般に通気性の望ましい増加により機械的特性の低下が生じることを指摘する必要がある。例えば、P C T 国際公開特許 W O 9 9 / 6 4 0 7 7 及び W O 9 9 / 6 4 5 0 5 に教示されるように、好適な可塑剤を含む、熱可塑性ポリウレタン (T P U) に基づく層に関して、それらは良好な機械的特性及び高い通気性を有するが、残念ながらこの親水性の T P U は液体の水に接触した場合に直ちに及びおびただしい膨張を一般に示すことに注意する必要がある。この膨張は、液体の水の吸収によるものであるが、手袋の機械的特性の低下に加えてまたその寸法を容認できない程度にまで変更させる。われわれは、本発明による多層構造体を用いることにより上記の問題を解決することを発見した。実際、親水性ポリマーに基づく層 (第二層) を、第二層の吸水率より低い吸水率を有する薄い層 (第一層) でコーティングすることにより (吸水率は両方共試験方法 A S T M D 5 7 0 - 8 1 により測定される) 、及び好ましくは、このコーティング層が、上記

の標準により10%未満の、好ましくは5%未満の、及びより好ましくは2%未満の吸水率を有する場合には、上記の問題は解決される。コーティング層（第一層）は、液体の水を吸収することにより膨張し通気性に大きな害を与える親水性のコア（第二層）への、液体水の直接接触を回避する。

【0036】

一般にコーティングの厚さは、内部の親水性の層（コア層）の膨張に対して有効作用を提供しながら通気性への悪影響を回避するためにできる限り薄いことが必要である。

【0037】

一方、第一層の存在により、高度に親水性のコア層（第二層）の使用が可能になり、その結果として十分な厚さを有する高度な通気性コア層の使用が可能になり、物品に必要な機械的耐性を与えることができる。好ましくは、この第二層またはコア層は、少なくとも30%の、好ましくは少なくとも40%の、及びより好ましくは少なくとも50%のASTMD 570-81による吸収率を有することが必要である。

10

【0038】

また上記のように、より一般には本発明の水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体は、少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第一層、及び少なくとも一つの水蒸気透過性、液体不透過性の第二層を含み、その際前記第一層は前記第二層の吸水率より低い吸水率を有し、前記吸水率は両方共試験方法ASTMD 570-81により測定される。

【0039】

本発明をよりよく理解するために、次に前記第一層及び前記第二層についてより詳細な方法で記載する。

20

【0040】

（水蒸気透過性、液体不透過性第二層）

本明細書における第二層はまた親水性ポリマーに基づく層、またはコア層、または内部層として表される。

【0041】

本発明の水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体の水蒸気透過性、液体不透過性第二層のための熱可塑性組成物に含まれる、好適な熱可塑性ポリマーは、特許出願PCT国際公開特許WO99/64077及びWO99/64505に記載されるものと同一であるかまたは類似しており、ポリウレタン、ポリ-エーテル-アミドブロックコポリマー、ポリエチレン-アクリル酸コポリマー、ポリエチレンオキシドとそのコポリマー、ポリラクチドとコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、コポリエステル、ポリエステルブロックコポリマー、スルホン化ポリエステル、ポリ-エーテル-エステルブロックコポリマー、ポリ-エーテル-エステル-アミドブロックコポリマー、ポリアクリレート、ポリアクリル酸と誘導体、イオノマー、ビニルアセテートの含有量が少なくとも28重量%であるポリエチレン-ビニルアセテート、ポリビニルアルコールとそのコポリマー、ポリビニルエーテルとそのコポリマー、ポリ-2-エチル-オキサゾリンと誘導体、ポリビニルピロリドンとそのコポリマー、熱可塑性セルロース誘導体、及びそれらの混合物が挙げられる。

30

【0042】

上記の特許出願に開示されるように、特に好適な好ましい熱可塑性ポリマーは、熱可塑性ポリエーテル-アミドブロックコポリマー（例えばペバックス（Pebax（商標）））、熱可塑性ポリエーテル-エステル-アミドブロックコポリマー、熱可塑性ポリエステルブロックコポリマー（例えばハイトレル（Hytrel（商標）））、熱可塑性ポリウレタン（例えばエスタン（Estane（商標）））、またはそれらの混合物である。

40

【0043】

こうした熱可塑性ポリマーまたはポリマー混合物は、フィルムまたは層形成の既知の方法、例えば高出力スクリー押出機を伴う押出成形方法の典型的な処理条件における熔融状態で、典型的には高度に粘稠であることが可能である。例えば、それらの粘度は、DSC（示差走査熱量計）融点より20 高い温度において、1ラジアン（rad）/秒の振動数で、5000ポアズより高い可能性があり、このDSC融点とは、DSCピークに相当

50

するものとして、あるいは二つ以上のピークを示すポリマー混合物の場合には最大 D S C ピークに相当するものとして識別される温度である。

【0044】

上記の特許出願に開示されたように、本発明の多層構造体の水蒸気透過性、液体不透過性第二層に含まれ、及び好ましい熱可塑性ポリマーまたはポリマー混合物を含む熱可塑性組成物の粘度は、熱可塑性ポリマーと相溶性があり、熔融状態の熱可塑性ポリマーまたはポリマー混合物の粘度を低下させる好適な可塑剤または可塑剤のブレンドを熱可塑性組成物中に含むことにより好ましくは調整されることができる。

【0045】

好ましい好適な親水性可塑剤または親水性可塑剤のブレンドを含む熱可塑性組成物は、次の複素粘度 (η^*) を有する： 10

振動数が 1 ラジアン / 秒、温度が 210 以下において、 $50 \text{ ポアズ} < \eta^* < 4000 \text{ ポアズ}$ 、好ましくは $100 \text{ ポアズ} < \eta^* < 2000 \text{ ポアズ}$ 、より好ましくは $100 \text{ ポアズ} < \eta^* < 1000 \text{ ポアズ}$ であり、振動数が 1000 ラジアン / 秒、210 以下の処理温度 (T) において、 $\eta^* < 2000 \text{ ポアズ}$ 、好ましくは $\eta^* < 1000 \text{ ポアズ}$ 、より好ましくは $\eta^* < 500 \text{ ポアズ}$ であり、その際、 η^* は熱可塑性ポリマー組成物の複素粘度を表す。好ましくは、温度 T は 200 以下、及びより好ましくは 180 以下、及び最も好ましくは 200 ~ 50 である。

【0046】

記載された複素粘度を有する熱可塑性組成物は、本発明の多層構造体に含まれる水蒸気透過性、液体不透過性第二層を提供するために、より容易に加工可能である。例えば、前記熱可塑性組成物は、親水性の水蒸気透過性、液体不透過性の連続層またはフィルムを提供する場合に好ましい熱可塑性ポリマーの有利な特性を保持しながら、例えば必要な厚さを有する層の中に低粘度ホットメルト組成物を加工するための当該技術分野において既知の装置を用いて、フィルムまたは層を形成することを可能にさせる。本発明による多層構造体を含む物品を製造するためのその他の既知の方法、例えば成形、鋳造などはまた熱可塑性組成物のより低い粘度を利用している。 20

【0047】

このような粘度を有する熱可塑性組成物はまた、非常に薄いフィルムまたは層を提供することもできる。 30

【0048】

加えて上記の特許出願に説明されているように、本発明における多層構造体の第二層の熱可塑性組成物中に含まれる親水性可塑剤、または親水性可塑剤のブレンドを、酸、エステル、アミド、アルコール、多価アルコール、またはそれらの混合物から成る群から選択することにより、熱可塑性組成物から形成された結果の構造体、例えば層またはフィルムの強化された水蒸気透過性は、同じ熱可塑性ポリマーを含むが可塑剤を含まない熱可塑性組成物から形成された対応する構造体と比較した場合に達成される。

【0049】

選択された親水性可塑剤または親水性可塑剤のブレンドはまた熱可塑性組成物の粘度を、熱可塑性組成物の加工を促進するために、上記の方法の内の一つにより好ましい値に調整することができ、例えば本発明の水蒸気透過性液体不透過性多層構造体に含まれる水蒸気透過性液体不透過性第二層を形成するために、所望の厚さを有する層またはフィルム中に前記熱可塑性組成物を押出すことにより熱可塑性組成物を加工可能にする。 40

【0050】

好適な好ましい親水性可塑剤は、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、ソルビン酸、フマル酸、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸の各エステル；グリセロール及びそのエステル；ソルビトール；グリコール酸塩；及びそれらの混合物である。

【0051】

好ましくは本発明の水蒸気透過性液体不透過性第二層に含まれる熱可塑性組成物は、熱可塑性組成物の 20 重量% ~ 90 重量%、好ましくは 35 重量% ~ 85 重量%、及びより好 50

ましくは60重量%～80重量%の熱可塑性ポリマーまたはポリマー混合物、及び熱可塑性組成物の10重量%～80重量%、好ましくは15重量%～65重量%、及びより好ましくは20重量%～40重量%の好適な親水性可塑剤または親水性可塑剤のブレンドを含む。

【0052】

コア層に特に好ましいポリマーは親水性の熱可塑性ポリウレタン(TPU)であって、例えばエスタン(Estane(商標))58245またはエスタン(Estane(商標))T5410(両方共BFグッドリッチ(BF Goodrich)より入手可能である)、及びそれらの混合物であり、一方、上記のポリマーとブレンドされる好ましい親水性可塑剤は、シトレート、グリセロールエステル、タータレート、ポリプロピレングリコール(PPG)-ポリエチレングリコール(PEG)ブロックコポリマー、ポリエチレングリコールエステル、スルホンアミドである。特に好ましいのは高度に極性の可塑剤であり、例えばトリエチルシトレート(TEC)、またはエスタン(Estane(商標))58245若しくはエスタン(Estane(商標))T5410とブレンドされるジアセチン(DA)、及びそれらの混合物である。

10

【0053】

本発明の多層構造体の水蒸気透過性液体不透過性第二層に含まれる、選択された熱可塑性組成物は、少なくとも30%、好ましくは少なくとも40%、及びより好ましくは少なくとも50%のASTM D 570-81による吸水率を有することが必要である。

【0054】

次の表Iは、前記第二層に有用な、ペレット形態(ペレットの寸法:3～5mm)の幾つかの純粋な親水性ポリマー、及びフィルム形態(厚さ:約100マイクロメートル)の幾つかの熱可塑性親水性組成物について、ASTM D 570-81による吸水率の値を報告している。

20

【0055】

【表1】

(表I)

ポリマー又は組成物	構成成分の重量%	吸水率 %
エスタン(Estane(商標))58245	100	64
エスタン(Estane(商標))T5410	100	93
エスタン(Estane(商標))58245 エスタン(Estane(商標))T5410 ジアセチン(可塑剤)	35 35 30	80
エスタン(Estane(商標))58245 トリエチルシトレート(可塑剤)	70 30	65
エスタン(Estane(商標))58245 ジアセチン(可塑剤)	70 30	65

30

【0056】

次の表IIは、蒸留水の代わりにトリエチルシトレート(TEC)及びジアセチン(DA)のような液体可塑剤を使用する変更のみを有する上記と同じ標準のASTM D 570-81方法を用いて得られる、ペレット形態の幾つかの純粋な親水性ポリマーについて、可塑剤の吸収の値を報告している。

40

【0057】

【表2】

(表II)

ポリマー	TEC吸収 %	DA吸収 %
エスタン(Estane(商標))58245	20	23
エスタン(Estane(商標))T5410	23	47

可塑剤の吸収の上記の値は、ポリマーに関する液体可塑剤の溶解度または相溶性を示すものであり、及びそれらの重要性は本発明の多層構造体の第一層に関して、以下により詳し

50

く説明する。

【0058】

(水蒸気透過性、液体不透過性第一層)

前記第一層は、以下の記述においてまた外部層、またはコーティング層として表される。

【0059】

本発明による多層構造体の水蒸気透過性、液体不透過性第一層に含まれる好適な熱可塑性ポリマーは、形成された層が、本発明の多層構造体に含まれる水蒸気透過性、液体不透過性第二層のASTMD 570-81による吸水率より低い、ASTMD 570-81による吸水率を有することを条件として液体不透過性及び水蒸気透過性であるフィルム層の中に加工されることができる、いかなる既知の熱可塑性ポリマーでもある。

10

【0060】

水蒸気透過性、液体不透過性第一層に含まれる特に好ましい熱可塑性ポリマーは、第二層に含まれる同じポリマーあるいは類似のポリマーより構成されることができ、この類似のポリマーとは、例えば対応する第二層の熱可塑性組成物のポリマーまたはポリマー類と比較して、例えば通気性または吸水率について異なる特性を有するために、同じ広義の種類

のポリマーではあるが、異なる等級であるポリマーのことである。従って、第一層に含まれる熱可塑性ポリマーは、上記に参照された特許出願PCT国際公開特許WO99/64077及びWO99/64505に記載されるものの中から選択されることができる。前記熱可塑性ポリマーには一般に、ポリウレタン、ポリ-エーテル-アミドブロックコポリマー、ポリエチレン-アクリル酸コポリマー、ポリエチレンオキシドとそのコポリマー、ポリラクチドとコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、コポリエステル、ポリエステルブロックコポリマー、スルホン化ポリエステル、ポリ-エーテル-エステルブロックコポリマー、ポリ-エーテル-エステル-アミドブロックコポリマー、ポリアクリレート、ポリアクリル酸と誘導体、イオノマー、ポリエチレン-ビニルアセテート、ポリビニルアルコールとそのコポリマー、ポリビニルエーテルとそのコポリマー、ポリ-2-エチル-オキサゾリンと誘導体、ポリビニルピロリドンとそのコポリマー、熱可塑性セルロース誘導体、及びそれらの混合物が挙げられる。

20

【0061】

特に好適な熱可塑性ポリマーは、熱可塑性ポリエーテル-アミドブロックコポリマー(例えばペバックス(Pebax(商標)))、熱可塑性ポリエーテル-エステル-アミドブロックコポリマー、熱可塑性ポリエステルブロックコポリマー(例えばハイトレル(Hytrel(商標)))、熱可塑性ポリウレタン(例えばエスタン(Estane(商標)))、またはそれらの混合物であることができる。

30

【0062】

本発明の水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体の第一層は、好ましくは上記に開示されたものの中から選択される、純粋な熱可塑性ポリマーまたは熱可塑性ポリマーの混合物により構成されることができるか、あるいは追加の構成成分、例えば第二層の中に含まれる熱可塑性組成物に関して記載されたもののような可塑剤を含むことができる。可塑剤の包含については、結果として得られる組成物の粘度及び通気性に関して、本発明の多層構造体の第二層に含まれる組成物に対してすでに行われたのと同じ考察がまた第一層に含まれる組成物についても適用される。

40

【0063】

いずれにしても、上述のように、前記第一層は、本発明の多層構造体に含まれる水蒸気透過性、液体不透過性第二層のASTMD 570-81による吸水率より低いASTMD 570-81による吸水率を有さなければならない。

前記第一層は好ましくは、10%未満、好ましくは5%未満、及びより好ましくは2%未満のASTMD 570-81による吸水率を有する。

【0064】

第一層に特に好適な具体的なポリマーは、エスタン(Estane(商標))5740x955、エスタン(Estane(商標))58281、エスタン(Estane(商標))58881、エ

50

スタン (Estane (商標)) 58313、エスタン (Estane (商標)) 58280 (エスタン (Estane (商標)) シリーズ、米国、B F グッドリッチ (BF Goodrich) より入手可能)、ロトリル (Lotryl) 280 BA 175 (フランス、アトフィナ (Atofina) より入手可能)、またはフィナプレン (Finaprene) 602 (ベルギー、フィナ・ケミカルズ (Fina Chemicals) より入手可能)、またはエルバックス (Elvax) 240、エルバックス (Elvax) 170 (エルバックス (Elvax) シリーズ、米国デュポン (Du Pont) より入手可能)、及びそれらの混合物であり、いかなる可塑剤も添加されない。

【0065】

次の表 I I I は、前記第一層に有用なペレット形態 (ペレットの寸法: 3 ~ 5 mm) の幾つかの純粋な熱可塑性ポリマーについて、ASTM D 570 - 81 による吸水率の値を報告している。 10

【0066】

【表 3】

(表 I I I)

ポリマー	吸水率 %
エスタン (Estane (商標)) 5740x955	4
エスタン (Estane (商標)) 58281	2
エスタン (Estane (商標)) 58881	2
エスタン (Estane (商標)) 58313	2
エスタン (Estane (商標)) 58280	1
エルバックス (Elvax) 240	1 未満
エルバックス (Elvax) 170	1 未満
フィナプレン (Finaprene) 602	3
ロトリル (Lotryl) 280 BA 175	1 未満

20

【0067】

次の表 I V は、蒸留水の代わりにトリエチルシトレート (TEC) 及びジアセチン (DA) のような液体可塑剤を使用する修正のみを有する上記の標準の試験方法 ASTM D 570 - 81 を用いて得られる、ペレット形態 (前の表で記載した) の幾つかの純粋なポリマーについて、可塑剤の吸収の値を報告している。

【0068】

【表 4】

(表 I V)

ポリマー	TEC 吸収 %	DA 吸収 %
エスタン (Estane (商標)) 5740x955	31	6
エスタン (Estane (商標)) 58281	24	9
エスタン (Estane (商標)) 58881	12	7

30

可塑剤の吸収の上記の値は、ポリマーに関する可塑剤の溶解度または相溶性を示している。

【0069】

一般に、本発明の多層構造体の水蒸気透過性、液体不透過性第二層に含まれる好適な親水性可塑剤または親水性可塑剤のブレンドの相溶性が、本発明の多層構造体の水蒸気透過性、液体不透過性第一層の、同じ好適な親水性可塑剤または同じ親水性可塑剤のブレンドの相溶性より高いことが好ましい。

40

【0070】

上記のことは、手袋のように外部層 (本発明の多層構造体の第一層に相当する) から移動し、手袋が接触するものへ付着する可能性のあるいかなる可塑剤も添加せずに、純粋なポリマーまたはそれらの混合物から製造する外部層を有することが好ましい、多層構造体の幾つかの用途において殊更真実である。

【0071】

50

換言すれば、多層構造体のコア層（第二層）から外部層（第一層）への可塑剤の起こりうる移動を回避するために、コア層（第二層）に存在する選択された可塑剤または可塑剤のブレンドは、前記外部層より、前記コア層とより相溶性であることが必要である。室温で液体である可塑剤の場合には、可塑剤のそれぞれの層での相溶性を示すものは、ポリマー中への、あるいは層の組成物中への可塑剤の溶解度により与えられ、ポリマー中へまたは組成物中への液体可塑剤の吸収により表される。上記のように、これは、吸水率について用いられた同じ標準試験方法であるASTM D 570 - 81により、単に蒸留水を特定の液体可塑剤と置き換えることにより測定することができる。典型的には、純粋なポリマー中または層のポリマー中での液体可塑剤の吸収は、上記の表II及びIVに示されるように、前記相溶性を示すものとして解釈される。

10

【0072】

理想的には、コア層に含まれる可塑剤は、前記外部層に可溶性または相溶性であるべきではない。可塑剤の望ましくない移動を回避するまたは制限する別の有用な規準は、再び液体可塑剤の場合には、可塑剤または可塑剤のブレンドを、コア層でのそれぞれの溶解度より低い百分率でコア層に添加すること、及び選択された可塑剤または可塑剤のブレンドの低い吸収を有する純粋なポリマーまたは純粋なポリマーのブレンドを外部層に用いることである。

【0073】

また上記のように、可塑剤吸収の値は液体可塑剤のポリマーまたは熱可塑性組成物への溶解度または相溶性を示すものであるが、より一般には、液体または固体可塑剤（類）の熱可塑性ポリマーまたは組成物への溶解度または相溶性は、当該技術分野において既知であるように、その他の好適な方法により測定できることに、注目すべきである。

20

【0074】

本発明の好ましい実施形態によると、本発明の多層構造体の水蒸気透過性、液体不透過性第一層に含まれる可能性のある好適な親水性可塑剤または親水性可塑剤のブレンドの含有量は、50重量%以下、好ましくは10重量%以下、及びより好ましくは0重量%であることが必要である。

【0075】

本発明の水蒸気透過性液体不透過性多層構造体に含まれる熱可塑性組成物は加えて、組成物の加工可能性、及びまたこうした熱可塑性組成物から形成された多層構造体の機械的特性、並びに粘着性、光及び酸素による老化に対する耐性、外観などのその他の特性を更に改善するために追加の任意構成成分を含んでもよい。

30

【0076】

このような任意構成成分には、125以下の軟化点を有する粘着性樹脂または粘着性樹脂のブレンドが挙げられる。好適な樹脂は、熱可塑性組成物の50重量%までで存在してもよく、ロジン及びロジンエステル、炭化水素樹脂、脂肪族樹脂、テルペン及びテルペン-フェノール樹脂、芳香族樹脂、合成C₅樹脂、合成C₅~C₉樹脂の混合物、及びそれらの混合物から選択されてもよい。前記熱可塑性組成物のその他の任意構成成分には、酸化防止剤、紫外線防止剤、顔料、染料、及びそれらの混合物が挙げられ、これらは組成物中に組成物の10重量%までの濃度で存在してもよい。

40

【0077】

（製造方法）

水蒸気透過性、液体不透過性物品に続いて含まれる、本発明に基づく水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体は、熱可塑性ポリマーまたはポリマー混合物及び好適な可塑剤または可塑剤のブレンドを提供すること、構成成分を加熱しそれらを配合することであって、例えば既知の好適な混合機により、好ましくは所望の複素粘度 η^* を有する熔融状態の熱可塑性組成物を形成するために配合することを典型的には含む工程により製造されてもよい。明らかに、この手順は本発明の多層構造体に含まれる各層について、特に上文に説明したように常に可塑剤を含有する第二層の熱可塑性組成物に関して実行される。可塑剤のような添加される構成成分のない単一ポリマーにより構成される層の場合、典型的には本発

50

明の好ましい実施形態による第一層の場合には、もちろんいかなる付随する工程も必要としない。

【0078】

こうした熱可塑性組成物を含む本発明による水蒸気透過性液体不透過性多層構造体は、好ましくは少なくとも $500 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 、好ましくは少なくとも $1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 、最も好ましくは少なくとも $1500 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ の水蒸気透過度を有する。

【0079】

本発明の多層構造体を含む物品は、様々な既知の熱可塑性物質形成方法により形成されることができるし、または成形されることもできる。こうした方法のある種類は一般には「モールドイング」と表現され、そこでは材料は多くの場合オスまたはメスの金型または金型の組み合わせにより成形される。技術によって、特定の加工温度及び圧力（または真空）条件が、所与の物品の製造に好ましい可能性がある。こうした既知の成形方法には：浸漬成形、吹込成形、射出成形、圧縮成形、熱成形、真空熱成形、押出成形、回転成形、吹出成形などが挙げられるがこれらに限定されない。

10

【0080】

その後、物品及び金型（類）は分離される。多くの場合、介在処理工程があってもよい。介在工程または複数の介在工程の性質は、成形技術、環境条件、材料の形式などによって変化する。例えば、浸漬成形物品は：（i）熱可塑性組成物の原材料形態に溶媒に基づく形式が選択された場合には、多層構造体の各層から溶媒を除去するため；（ii）熱可塑性組成物の原材料形態にエマルジョンに基づく形式が選択された場合には、前記各層から水を除去するため；または（iii）熱可塑性組成物の原材料形態にホットメルト形式が選択された場合には、熱を除去するために処理されることが必要になる可能性がある。もちろん、この更なる除去処理工程及び一般に上記の考察は、本明細書に記載の既知の形成方法のいかなるものにも適用することができ、また本発明のような多層構造体に関して適用することができる（例えば成形若しくは鑄造、またはコーティング）。

20

【0081】

本発明の成形された三次元物品を製造する、主にその中に含まれる多層構造体を加工する、あるいは物品を完全に構成するためのその他の既知の方法にはまた、フィルム及びシート成形；ブロン・フィルム技術；追加の幅出し加工工程；追加のカレンダ加工工程；追加の冷却工程；追加の加熱処理工程などが挙げられる。特定の製造条件の性質または処理工程の種類若しくは順序は、選択される製造技術、環境条件、材料の形式などによって変化する。例えば、浸漬成形処理に関して上記に説明したように、多層構造体を構成する各層から：（i）溶媒；（ii）水；または（iii）熱を除去するために、処理工程を含む必要がある可能性がある。

30

【0082】

本発明による多層構造体は、二つを超える層で製造されることが可能である。これは様々な既知の手段により達成することができ、その手段には次の層のホットメルトコーティング、共押出し、押出被覆、上記の異なる技術による成形などが挙げられるが、これらに限定されず、これらはまた二層のみから製造される多層構造体にも適用可能である。

【0083】

結果として得られる多層構造体は、次いで典型的には、成形された形態に後形成されることができ、例えば熱成形、真空熱成形、並びに熱可塑性フィルム及びシートを成形または形成するその他既知の加工方法により後形成されることが可能である。これは上記のように多層構造体を含む典型的な成形物品の直接形成の代わりとなるものを構成する。

40

【0084】

時によっては、本発明の多層構造体を含む平面的な物品、または成形された三次元物品の全体が、前記多層構造体のみから構成されることが好ましい可能性もあるが、一方物品は一以上の他材料による複合体であることもできる。

【0085】

例えば、複合体は本発明の多層構造体を一以上の他材料との組み合わせにおいて伴うこと

50

ができる。このような材料としては、これに限定するものではないが、繊維、繊維状芯（fibrous batts）、不織布、織布、紙、金属箔、微多孔性膜または多孔質膜、ポリマーフィルムなどのフィルム、圧縮石膏シートなどの無機構造体、穴あきまたは有孔フィルム及び紙、巨視的に延展されたフィルム、布、材木などの実質的に剛性の繊維に基づく材料が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

このような場合、本発明の多層構造体の少なくとも第一層が、前記複合体物品中の多層構造体の最外層を構成することが好ましい。

前記その他の構成成分は、非吸収性、吸収性、液体含有などでもよい。

【 0 0 8 7 】

前記複合体は、本発明の多層構造体を使用する成形された三次元物品の少なくとも二つの別々の構成成分が部分的にまたは全体的に加工された後に、前記多層構造体を含む前記構成成分の少なくとも一つと共に組み立てられることができる。こうした構成成分は様々な既知の手法により、接着することができ、それには：シーリング、例えばヒートシール、超音波または加圧接合若しくは溶接、RFシール、レーザーシールなど；クリンピング；接着剤、のり、反応性結合物質、水またはその他の液体などによる湿潤などを使用する接着；フックとループシステム、くぎ、止め金、フックとグロメットまたはボルトとナットなどの金物類締め具による機械的固定または接続；電磁力（例えば磁気）及び電荷（例えば静電気）を含む引力の使用が挙げられるがこれらに限定されない。

【 0 0 8 8 】

あるいはまたは併せて、他材料（類）を多層構造体形成処理、例えば成形の間に導入することができ、成形工程の間に同時に他材料（類）を複合体物品と結合させることができる。多数の別個の断片を含む材料、例えば繊維を、例を挙げれば導入することができる。非限定的例として、多層構造体の表面の一部分は成形処理の間に繊維性材料と接触し、フロック加工に通常用いられる従来の接着剤の必要なしにフロック加工された表面を作り出すことができる。製品例は手袋である。

【 0 0 8 9 】

別の有用な技術は、スプレーコーティング処理である。上記の熱可塑性組成物は加熱スプレー技術に適しているが、加熱すると粘度が十分に低下し、スプレーコーティングまたはスパッタリングが可能になる。こうした熱可塑性組成物のスプレーコーティングは、オスまたはメスのいずれかの金型の助けにより、物品の表面または壁を次には構成する多層構造体を構成する少なくとも二つの層の内の各々を構築することができる。その後、物品と金型（または金型部分）は互いに分離される。あるいは、スプレーコーティング方法は、熱可塑性組成物の少なくとも二つの異なる出発原料形式、例えば溶媒に基づく手法またはエマルションを用いることができる。

【 0 0 9 0 】

スプレーコーティングの手法を用いた複合体物品について、別の材料が多層構造体の金型として作用して、この別の材料が十分な三次元構造体をそれ自体で提供してもよく、その後それは十分にコーティングされ、金型からの物品の前述の分離をしないで複合体物品が完成する。前記組み合わせられた物品の構成成分及び金型はまた、平たくした手袋のライナーを含むことができ、これは例えばスプレーコーティングによる多層構造体の製造の間にはやや平らな状態にある可能性があるが、その後の使用中に手が挿入されると、より満たされた、後により満たされた、より大きな体積の形状を取る。

【 0 0 9 1 】

本発明の多層構造体の厚さは一定であることもできるし、構造内で変化することもできる。いかなる特定の厚さの範囲に限定されるものではないが、用途によっては好ましい範囲があってもよい。例えば装着用パーソナル物品の好ましい範囲は、望ましくは厚さ1500マイクロメートルから下に5マイクロメートル未満まで分布してもよく、及びより好ましくは、ある場合には実質的に5マイクロメートル未満である。対照的に、建築用途または更に包装用途では、都合により200～2000マイクロメートル、あるいは更に厚い

10

20

30

40

50

好ましい範囲が指示される。

【0092】

特に、本発明の多層構造体から製造される手袋に関しては、前記多層構造体の全体の厚さは、約10～約1000マイクロメートル、好ましくは約20～約400マイクロメートル、及びより好ましくは約40～約200マイクロメートルであることが必要であることが見出された。

【0093】

一般に、及びまた特に本発明の多層構造体から製造された手袋に関して、多層構造体の第一層（類）の厚さは、前記全体の厚さの10%以下であること、好ましくは、前記全体の厚さの5%以下であること、及びより好ましくは、前記全体の厚さの3%以下であることが好ましい。 10

【0094】

上記のように、コーティング層（第一層）は、液体の水を吸収することにより膨潤し通気性に大きな害を与える親水性のコア（第二層）への、液体水の直接接触を防ぐ。

【0095】

一般にコーティング層の厚さは、内部の親水性の層（コア層）の膨張に対しては有効な作用を提供しながら通気性への負の効果を回避するためにできるだけ薄いことが必要である。好ましくは前記コーティング層の厚さは20マイクロメートル未満、好ましくは10マイクロメートル未満、及びより好ましくは5マイクロメートル未満であることが必要である。 20

【0096】

本発明の多層構造体を使用する物品は、ミクロ孔質と考えられる小さい空隙からより大きな空隙、巨視的な大きさの空隙までの範囲においてポリマーが存在しない領域を有してもよい。物品表面の一部またはすべてが有孔であることもできるし、孔は、穴またはスリットのようなやや単純な幾何学であることもできるし、または不連続な孔が、表面の水平平面を越えて延びることもできる。例として、突出部が、その末端部に位置する開口部を有することができる。更なる例としては、前記突出部は、米国特許第3,929,135号に記載されたものと類似した、じょうごの形状のものである。平面内に位置する孔と突出部自体の末端に位置する開口部は、突出部末端の開口部の横断面の寸法または面積が、層の衣類に面する表面内に位置する孔の横断面の寸法または面積より小さければ、円形または非円形であることができる。好ましくは、前記有孔の機能フィルムは、それらが完全でなくとも少なくとも実質的に一方向流体輸送であるように、単方向である。 30

【0097】

本発明によると、上記の物品のすべては、少なくとも水蒸気透過性、液体不透過性第一層、及び水蒸気透過性、液体不透過性第二層を順に含む、水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体を含むことに、注意する必要がある。

【0098】

平面的なまたは成形された三次元の水蒸気透過性液体不透過性物品に含まれることを意図する、本発明の水蒸気透過性液体不透過性多層構造体を製造する方法は、例えば選択された熱可塑性組成物を提供する工程、それらを流動性にするためそれらを加熱する工程、及び前記組成物を溶融状態で押出し、所望の厚さの多層構造体を構成する各フィルム層を形成する工程を含むことができる。前記構造体は、平面的物品または本発明による成形された三次元の水蒸気透過性液体不透過性物品、例えば指サック、長手袋、ミトン、手袋のようなハンドカバー物品、または上記のようなその他の物品に、当該技術分野において既知の方法の内の一つを用いて含まれるか、または形成されることができる。 40

【0099】

前記多層構造体は基材の援助により形成することができ、これは基材上に多層構造体の少なくとも二つの層をコーティングすることによる。前記基材は、単なる形成基材であることもでき、その上に所望の全体の厚さの前記構造体を形成するために、多層構造体の各層がコーティングされ、前記構造体はその後前記基材から分離され、そのように用いられる 50

こともできるが、水不透過性複合構造体はまた、前記多層構造体及び基材（基材の上に多層構造体を構成する各層がコーティングされる）を含んで形成されることもでき、その際この基材はまた好ましくは水蒸気透過性である。

【0100】

こうした実施形態は、平面的なまたは成形された三次元の水蒸気透過性液体不透過性物品の中に含まれる、水蒸気透過性、液体不透過性複合構造体を提供し、その際本発明の多層構造体の複合体物質の性能への寄与は液体障壁の提供だけであり、従ってできるだけ薄く有利に提供されることができる。残りの性能の物理的規準は好ましくは提供された基材によりもたらされるため、従って基材は好ましくはまた支持体層としても作用する。

【0101】

本明細書で支持体層として用いるのに好適な基材には、二次元平面ミクロ孔質及びマクロ孔質フィルム、巨視的に延展されたフィルム、成形有孔フィルム、不織布及び織布層が挙げられる。本発明によれば、前記層の孔はどのような構成であってもよいが、好ましくは球形または長楕円形であり、及び様々な寸法であってもよい。これらの孔は、好ましくは層の表面全体に均一に分散しているが、表面の特定の領域だけが孔を有する層もまた構想される。

【0102】

バックシートの好適な二次元の多孔質平面層は、当該技術分野で既知のいかなる材料から製造されてもよいが、好ましくは一般に入手可能なポリマー材料から製造される。好適な材料は、いわゆる通気性衣料におけるそれらの用途が当該技術分野で周知である、例えばゴアテックス（Goretex（商標））またはシンパテックス（Sympatex（商標））タイプの材料である。その他の好適な材料としては、ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング社（Minnesota Mining and Manufacturing Company）（米国ミネソタ州セントポール）のXMP-1001、及びエクソン・ケミカル社（Exxon Chemical Company）から供給されるエグザイア（Exxair）XBF-101Wが挙げられる。本明細書で使用する時、二次元平面層という用語は、1mm未満、好ましくは0.5mm未満の深さを有する層を指し、その際この孔は、これらの長さに沿って均一の平均直径を有し、及びそれらは層の平面から突き出していない。本発明でバックシートとして用いる有孔材料は、EPO293482及びその特許中の参照文献に記載されているような、当該技術分野において既知のいかなる方法を用いて製造されてもよい。加えて、この方法により製造された孔の寸法は、バックシート層の平面を横切って力を適用して（即ち、層を延ばして）大きくしてもよい。

【0103】

好適な成形有孔フィルムには、層の衣類に面する表面の水平面を超えてコアの方向に延び、それにより突出部を形成する不連続の孔を有するフィルムが挙げられる。これらの突出部は、その末端部に位置する開口部を有する。好ましくは、前記突出部は、すでに言及した米国特許第3,929,135号に記載されたものと類似した、じょうごの形状のものである。

【0104】

本明細書で用いるのに好適な、巨視的に拡張されたフィルムには、例えば、米国特許第4,637,819号及び米国特許第4,591,523号に記載されたようなフィルムが挙げられる。

【0105】

好適な支持体層には、織布及び不織布層、最も好ましくは疎水性の不織布のような疎水性の繊維性の層がまた挙げられる。

【0106】

この実施形態の複合水蒸気透過性多層構造体は、支持基材上に各層が所望の厚さを有するように本発明の多層構造体をコーティングしてもよい複合体を提供できる可能性を与えるため特に有利であり得る。ホットメルトの直接的マルチコーティングについて当該技術分野で既知の典型的なコーティング条件及び装置が、多層構造体を所望の全体の厚さ（即ち

10

20

30

40

50

、多層構造体を構成する各層の厚さの合計)で、特に多層構造体を構成する異なる各層を所望の厚さで提供するために容易に使用され得る。

【0107】

本発明による多層構造体を、支持体層として作用する基材上にコーティングすることにより、複合積層体を形成するための可能な方法は、PCT国際公開特許WO96/25902に記載されている。

【0108】

本発明の多層構造体を構成する各層は熱可塑性組成物から製造されているため、複合構造体を形成するために多層構造体と基材の間に永久的付着を達成するために、追加の接着剤が必要ないような接着特性を、少なくともコーティング温度では支持基材上に示すことができる。幾つかの用途では、多層構造体またはそれを構成する少なくとも一つの層は、いかなる温度でも粘着性であることがまた望ましい。この場合、少なくとも一つの層に含まれる前記熱可塑性組成物は、感圧性接着剤の典型的特性を有するように配合されることが必要である。

10

【0109】

本発明の多層構造体を使用する水蒸気透過性液体不透過性物品は、多数の用途、特に液体不透過性及び水蒸気透過性が望ましい用途に有用性を見出している。より具体的には本発明は、成形された三次元の水蒸気透過性液体不透過性物品、例えば指サック、長手袋、ミトン、及び好ましくは手袋を含むハンドカバー物品、及びまた上記のようなその他の物品内に有効に使用されることができる。好ましくは、本発明の水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体から製造されるハンドカバー物品は、その厚さが約100マイクロメートルである場合、少なくとも $500\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 、より好ましくは少なくとも $1000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 、及びより好ましくは少なくとも $1500\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ の水蒸気透過度を有することが必要である。

20

【実施例】

【0110】

(実施例1)

二層状手袋構造体が、従来の浸漬成形方法により製造される。

特に通気性手袋が、磁器製手袋形成機を選択されたポリマーまたは組成物の有機溶媒中に浸漬することにより製造される。一般に、溶媒の選択、濃度、粘度、溶液の温度は、熱可塑性組成物及び手袋の所望の厚さに従って、当該技術分野において既知であるように選択される。

30

【0111】

液体の水に接触することを意図する水蒸気透過性、液体不透過性第一層または外部層に含まれる熱可塑性組成物に用いられる材料は次のものである：

構成成分A(ペレット)：ASTMD 570-81による吸水率4%を有する、エスタン(Estane(商標))5740x955。

【0112】

前記第一層により、液体の水との接触から保護されることを意図する、水蒸気透過性、液体不透過性第二層、または内部層、またはコア層に含まれる熱可塑性組成物に用いられる材料は次のものである：

40

構成成分B(ペレット)：エスタン(Estane(商標))5824570重量%

構成成分C(液体)：ジアセチン(アコーディス・ファイン・ケミカルズ社(Acordis Fine Chemicals Ltd)(英国)より入手可能な可塑剤30重量%。

【0113】

約100マイクロメートルの厚さのフィルム形態で試験された場合、この組成物はASTMD 570-81による吸水率65%を有する。

両方の組成物に用いられる溶媒は、ブレンタークAG(Brenntag AG)(ドイツ)より入手可能な安定化テトラヒドロフラン(THF)純度99.9%である。

【0114】

50

実施例の製品構造

水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体は前記第一層及び第二層から成っており、この構造体は手袋を構成する。

【0115】

実施例の手袋を形成する方法

第一層または外部層のための溶液の調製 (VPM2) :

ペレット形態の構成成分Aを溶媒テトラヒドロフラン (THF) に攪拌しながら添加し、最終濃度約4重量%を得る。この溶液はVPM2と呼ばれる。

【0116】

第二層または内部層またはコア層のための溶液の調製 (VPM1) :

ペレット形態の構成成分Bを100で2時間、使用前に乾燥した。ペレットを溶媒 (THF) にゆっくりと攪拌 (磁気または機械的に) しながら添加し、最終濃度約10重量%を得た。構成成分Bのより容易な可溶化のために、すべての構成成分Bを添加し、及び溶媒中でそれが膨張した後に、高速剪断攪拌を開始する必要がある。構成成分Bの完全な可溶化後、液体構成成分Cを添加した。最終溶液中の構成成分Bの構成成分Cに対する比は70/30である。構成成分Bプラス構成成分CのTHF溶液は、VPM1と呼ばれる。THF中のVPM1溶液の最終濃度は、14.3重量%である。

【0117】

この実施例において、並びに次の実施例において、VPM2についてブルックフィールド粘度は約18~約21センチポアズ (100rpm及び20で) であり、VPM1につ

10

20

【0118】

手順:

従来の浸漬装置は二つのタンクを備えている: タンク1はVPM1溶液で満たされており、タンク2はVPM2溶液で満たされている。両溶液とも約20の温度に保持される。

典型的な浸漬サイクルは次の工程を含む:

1. 手袋形成機をVPM2溶液に1回完全に浸漬し、次いでVPM2から直ちに約10m 30
m/秒の速度で引き出し、約2分間回転しながら乾燥する。
2. 手袋形成機をVPM1溶液に完全に浸漬し、次いでVPM1から直ちに上記と同じ速度で引き出し、約2分間回転しながら乾燥する。VPM1溶液によるこの手順を、第二層の所望の厚さを得るために3回繰り返す。

手袋を完全に乾燥した後、形成機から静かに手で取り外し、裏返しにする。

【0119】

このように製造された手袋は次の特性を有する:

全体の手袋の厚さは約100マイクロメートルである

第一層の厚さ (VPM2溶液から形成された) は約2~約3マイクロメートルである

第二層の厚さ (VPM1溶液から形成された) は約96~約97マイクロメートルである 40
モコン・ペルマトラン-W 100K (Mocon Permatran-W 100K) 装置を用いた、その水蒸気透過度 (MVT R) は、約3600 g/m²・24hである。

【0120】

手袋の構造体の機械的特性は、100%伸長での応力3.5N/インチ (1.3N/cm)、及び破断時の伸長900%により与えられ、両方共標準試験方法ASTM D 412により評価されている。

【0121】

本発明の多層構造体の各層の厚さは、当該技術分野において周知のように、例えば多層構造体の横断面の顕微鏡写真測定により、またはその他の好適な方法により測定できることに、注意する必要がある。

50

【 0 1 2 2 】

上記の手袋は本発明による多層構造体を用いているが、極秘試験において、ユーザーにより非常に快適であり、耐性があると評価された。膨張、即ちそれらが液体の水と長期にわたる接触をした場合の寸法の変化は見出されず、一方でその強化された通気性は、作業手袋または台所手袋としての使用時に実質的にユーザーに快適さを提供した。

【 0 1 2 3 】

(実施例 2)

水蒸気透過性、液体不透過性多層構造体を、可塑剤としてジアセチンを用いる代わりにトリエチルシトレート（アコーディス・ファイン・ケミカルズ社（Acordis Fine Chemicals Ltd）（英国）から入手可能）を同じ百分率で用いたことを除き、実施例 1 に関して記載したように製造した。従って、この場合 V P M 1 溶液は、構成成分 B の溶液及び実施例 1 と同じ濃度の T H F 中トリエチルシトレートから成った。加えてこの場合、改変された V P M 1 溶液から形成されたコア層は、両側が実施例 1 の V P M 2 溶液から形成された層によりコーティングされた。

10

【 0 1 2 4 】

この場合、三層状手袋を得る手順は次のようであった。

【 0 1 2 5 】

手順：

1．手袋形成機を V P M 2 溶液に 1 回完全に浸漬し、次いで直ちに約 1 0 m m / 秒の速度で引き出し、約 2 分間回転しながら乾燥する。

20

2．手袋形成機を改変した V P M 1 溶液に完全に浸漬し、次いで V P M 1 から直ちに上記と同じ速度で引き出し、約 2 分間回転しながら乾燥する。V P M 1 溶液によるこの手順を 3 回繰り返す。

3．手袋形成機を V P M 2 溶液に完全に再度浸漬し、直ちに上記と同じ速度で引き出し、乾燥する。

手袋を完全に乾燥した後、形成機から静かに手で取り外す。

【 0 1 2 6 】

約 1 0 0 マイクロメートルの厚さを有するフィルム上で測定された場合、コア層の A S T M D 5 7 0 - 8 1 による吸水率は 6 5 % である。

【 0 1 2 7 】

30

手袋は実施例 1 に関して記載したのと同じ方法で測定された次の特性を有する：

全体の厚さ：1 0 0 マイクロメートル

コア層の厚さ（V P M 1 溶液から形成された）：約 9 6 マイクロメートル

V P M 2 溶液から形成された二層の各々の厚さ：約 2 マイクロメートル

W V T R：3 1 0 0 g / m²・2 4 h

1 0 0 % 伸長での応力：4 . 5 N / インチ（1 . 7 N / c m）

破断時の伸長：9 0 0 %

実施例 1 にあるように、上記の手袋はその目的とする使用にあたりよく機能した。

【 0 1 2 8 】

(実施例 3)

40

三層状手袋構造体を、実施例 2 に関して説明した浸漬手順により製造する。

【 0 1 2 9 】

今回 V P M 2 は、エスタン（Estane（商標））5 8 2 8 1 の T H F 溶液であり、一方 V P M 1 はエスタン（Estane（商標））5 8 2 4 5（3 5 重量％）プラス、エスタン（Estane（商標））T 5 4 1 0（3 5 重量％）プラス、ジアセチン（3 0 重量％）の T H F 溶液であり、その際三構成成分に関する百分率は、溶媒を除いたものである。V P M 2 及び V P M 1 溶液の最終濃度は実施例 1 のものと同じである。

【 0 1 3 0 】

コア層の A S T M D 5 7 0 - 8 1 による吸水率は、厚さ約 1 0 0 マイクロメートルのフィルム上で測定した場合 8 0 % であるが、一方外部層の A S T M D 5 7 0 - 8 1 に

50

よる吸水率は、ペレットの純粋なポリマー上で測定した場合 2 % である。

【0131】

手袋は実施例 1 に関して記載したのと同じ方法で測定された次の特性を有する：

全体の厚さ：100 マイクロメートル

コア層の厚さ（VPM1 溶液から形成された）：約 97 マイクロメートル

VPM2 溶液から形成された二層の各々の厚さ：約 1.5 マイクロメートル

WVTR：3600 g / m² · 24 h

100 % 伸長での応力：3.6 N / インチ（1.4 N / cm）

破断時の伸長：930 %

実施例 1 にあるように、上記の手袋はその目的とする使用にあたりよく機能した。

10

【0132】

（試験及び測定）

複素粘度 η^* は、レオメトリックス社（Rheometrics Co.）より入手可能なレオメーター RDA-II を用いて測定される。

【0133】

（吸水率）

純粋な熱可塑性ポリマーまたは熱可塑性組成物による吸水率の相対比の測定は標準試験方法 ASTM D 570 - 81 により行われた。ペレット形態の材料（典型的には純粋なポリマー）について吸水率の測定がなされた場合、3 ~ 5 mm に分布する直径を有するペレットが試験され、一方フィルム形態の材料（典型的には熱可塑性組成物）について吸水率の測定がなされた場合、3 ~ 4 mm に分布する寸法を有するおよそ正方形の断片が選択された厚さのフィルムから切断され、そして試験されたことに注目する必要がある。

20

【0134】

すべての試験について、23 での蒸留水中への 24 時間の浸漬が選択され、及び ASTM D 570 - 81 標準に従って吸収された水の百分率が報告された。

【0135】

（水蒸気透過度（MVTR））

すべての試験された試料の水蒸気透過度（MVTR）は、温度 38 度で、モコン社（Moco n Inc.）- ミネアポリス（米国）により製造されたモコン・ペルマトラン - W 100 K（Mocon Permatran-W 100K）装置を用いて、及び装置マニュアルに記載された手順に従って測定された。値は、g / m² · 24 h により表される。本発明の構造体及び関連物品に関する MVTR のいかなる値も、同じ方法で前記装置により測定されることを意図することに注目する必要がある。

30

【0136】

（多層構造体の厚さ）

多層構造体の合計の厚さ（マイクロメートルで表現される）は、株式会社ミットヨ（Mitutoyo Corporation）（日本）及びその海外支社より入手可能な低圧ミットヨ（Mitutoyo）ダイヤルキャリパー、モデル番号 7301 を用いて測定された。

【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
19 December 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/100639 A1

(51) International Patent Classification: **B32B 27/08**,
A41D 19/00, A61L 15/22, 15/42

SP, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US02/17986

(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, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) International Filing Date: 7 June 2002 (07.06.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 01113948.2 8 June 2001 (08.06.2001) EP

Declarations under Rule 4.17:

as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GF, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW. 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, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR). OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

(71) Applicant (for all designated States except US): **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY** [US/US]; One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202 (US).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **CORZANI, Italo** [IT/IT]; Via R. Cocchia, 40, I-66100 Chieti (IT). **MARLANI, Manuel** [IT/IT]; Via Moncalvo, 27/4, I-40067 Pignone (IT).

(74) Common Representative: **REED, David, T.**; The Procter & Gamble Company, 6110 Center Hill Road, Cincinnati, OH 45224 (US).

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.

(81) Designated States (national): AL, AG, AL, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD,

WO 02/100639 A1

(54) Title: MOISTURE VAPOUR PERMEABLE, LIQUID IMPERMEABLE MULTILAYER STRUCTURES WITH UNHANCED MOISTURE VAPOUR PERMEABILITY AND DIMENSIONAL STABILITY AND ARTICLES COMPRISING SAID STRUCTURES

(57) Abstract: The present invention relates to moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structures which have an enhanced moisture vapour permeability and dimensional stability. The multilayer structures comprise thermoplastic compositions which can comprise thermoplastic polymers and suitable hydrophilic plasticisers. Such structures are utilised in articles, preferably shape-formed three dimensional articles, which can find a variety of applications wherein moisture vapour permeability, liquid imperviousness, and dimensional stability are desirable.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

5 **MOISTURE VAPOUR PERMEABLE, LIQUID IMPERMEABLE MULTILAYER**
 STRUCTURES WITH ENHANCED MOISTURE VAPOUR PERMEABILITY AND
 DIMENSIONAL STABILITY AND ARTICLES COMPRISING SAID
 STRUCTURES

10

15

Field of the Invention

 The present invention relates to multilayer structures which are moisture
 vapour permeable and liquid impermeable and have an enhanced moisture
20 vapour permeability and dimensional stability. Such structures are utilised in
 articles, preferably shape-formed three dimensional articles, which can find a
 variety of applications wherein moisture vapour permeability combined with liquid
 imperviousness are desirable.

25

Background of the Invention

 Articles comprising structures which provide a liquid barrier in addition to
 providing moisture vapour permeability are known in the art. Particularly preferred
30 for this type of moisture vapour permeable, liquid impermeable articles are
 hydrophilic thermoplastic compositions forming a continuous structure, e.g. a
 continuous film that does not allow the flow of moisture vapour through open
 pores or apertures in the material, but does transfer substantial amounts of
 moisture vapour through the film by absorbing water on one side of the film
35 where the moisture vapour concentration is higher, and desorbing or evaporating

WO 02/100639

PCT/US02/17986

it on the opposite side of the film where the moisture vapour concentration is lower. Such a continuous film is also known in the art as a monolithic film.

For example WO 95/16746 discloses films prepared from mixtures of a) block copolyether ester, block copolyether amides (e.g. Pebax™) and or polyurethane and b) thermoplastic polymer which is incompatible with (a), and c) a compatibiliser. The films are liquid impermeable and have moisture vapour permeability of about 700 g/m²day. Also, US 5,447,783 discloses a vapour permeable water resistant multi component film structure having at least three layers. The outer layers are hydrophobic copolyetherester elastomers having a thickness of 1.3-7.6 micrometers and a WVTR of 400-2500 g/m²24h and the inner layer is a hydrophilic copolyetherester elastomer having a thickness of 7.6 - 152 micrometers and a WVTR of at least 3500 g/m²24h.

US 5,445,875 discloses a waterproof, bloodproof and virusproof breathable laminate. The laminate comprises a woven/nonwoven fabric and an extruded film such as Hytrel™ having a thickness of about 1mil (25.4 micrometers).

Other composite laminates are described for example in US 5,599,610 which discloses tri-laminated fabric for surgical gowns comprising outer layers of woven fabric and an inner layer of a microporous polyurethane membrane. The microporous film has a thickness of 12-55 micrometers and a MVTR of 1100 g/m²24h upright and 5500 g/m²24h inverted (ASTM E96-B). Polyether-polyurethane adhesive is used to join the layers.

Similarly, US 5,532,053 discloses a high moisture transmission medical film which can be laminated onto a nonwoven material. The laminate film comprises a first layer of polyetherester copolymer and second and third layers selected from a specified group of polymers. The film has a MVTR of greater than 750 g/m²24h (ASTM F1249) and a thickness of less than 1 mil (25.4 micrometer) preferably 0.6 mil to 0.75 mil (15 -19 micrometers).

US 4,938,752 discloses absorbent articles comprising films of copolyether esters which have reduced water permeability, a water vapour permeability of

WO 02/100639

PCT/US02/17986

500 g/m²24h (as measured in a specified described test) and a thickness of 5-35 micrometers. There is no disclosure of a supportive substrate.

5 US 4,493,870 discloses a flexible layered waterproof product comprising a textile material covered with a film of a copolyetherester having an MVTR of at least 1000 g/m²24h (ASTM E96- 66) having a thickness of 5 to 35 micrometers.

10 GB 2024100 discloses a flexible layered water resistant article comprising a microporous hydrophobic outer layer which is moisture vapour permeable but resists liquids and a hydrophilic inner layer of polyetherpolyurethane having a MVTR of above 1000 g/m²24h.

In our patent applications WO 99/64078 and WO 99/64499, shape-formed three dimensional articles are disclosed comprising thermoplastic compositions for making hydrophilic continuous moisture vapour permeable, liquid impermeable structures, e.g. layers, comprised in said articles, having preferred characteristics of moisture vapour permeability and liquid imperviousness. The thermoplastic compositions comprise preferred thermoplastic polymers such as polyurethanes, poly-ether-amides block copolymers, polyethylene-acrylic acid copolymers, polyethylene oxide and its copolymers, poly lactide and copolymers, polyamides, polyester block copolymers, sulfonated polyesters, poly-ether-ester block copolymers, poly-ether-ester-amide block copolymers, polyacrylates, polyacrylic acids and derivatives, ionomers, polyethylene-vinyl acetate with a vinyl acetate content of at least 28 weight %, polyvinyl alcohol and its copolymers, polyvinyl ethers and their copolymers, poly-2-ethyl-oxazoline and derivatives, polyvinyl pyrrolidone and its copolymers, thermoplastic cellulose derivatives, or mixtures thereof. The disclosed preferred thermoplastic compositions are also readily processable so as to provide a moisture vapour permeable liquid impermeable structure, to be comprised in the shape-formed article, by means of known methods, e.g. by coating a suitable layer having the desired thickness onto a substrate, so facilitating the processing of said thermoplastic composition in the manufacture of said articles, for example avoiding the need of complex processing equipment such as extrusion apparatuses. This is achieved by modifying the viscosity of the thermoplastic polymers by means of the inclusion in the composition of a suitable plasticiser that lowers such viscosity. This allows to utilise with these preferred thermoplastic

WO 02/100639

PCT/US02/17986

compositions process conditions for the selected forming method which are less demanding in terms of temperature and pressure, e.g. those known in the art for the direct coating of low viscosities hot melts onto a substrate in order to form a moisture vapour permeable, liquid impervious structure in form of film or layer.

5 In addition, as described in the above patent applications, by suitably selecting the plasticiser or blend of plasticisers in the thermoplastic composition a shape-formed three dimensional moisture vapour permeable liquid impervious article can be obtained comprising a moisture vapour permeable, liquid
10 impermeable structure, e.g. a film or layer, which comprises said thermoplastic composition and has an enhanced moisture vapour permeability if compared to a corresponding structure comprising a thermoplastic composition not comprising the plasticiser or blend of plasticisers. Of course the preferred plasticiser or blend of plasticisers can also adjust the viscosity of the thermoplastic composition to
15 allow the formation of said structure, e.g. in form of a film or a layer, from the thermoplastic composition by means of a simplified process.

While the above articles according to the above patent applications function well, it has surprisingly been discovered that the above articles can be improved
20 in terms of dimensional stability by the use of a moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure comprising at least two layers having different thermoplastic compositions. As a matter of fact, while articles according to the above patent applications are very useful because they are highly breathable due to their hydrophilic composition, it was discovered that for certain
25 applications and particularly for articles which are intended to come in contact with liquid water or which could come in contact with liquid water, such as for example kitchen or working gloves, they can be improved in terms of dimensional stability by avoiding that they swell (and therefore they change their dimensions) by absorbing liquid water by the use of a moisture vapour
30 permeable, liquid impermeable multilayer structure according to the present invention. Said multilayer structure comprises at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer (which is intended to come in contact with liquid water) and at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer (which is intended to be protected from contact with liquid water by
35 said first layer) wherein said first layer has a water absorption lower than the water absorption of said second layer.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Summary of the Invention

The present invention refers to a moisture vapour permeable, liquid
 5 impermeable multilayer structure, comprising at least a moisture vapour
 permeable, liquid impermeable first layer and at least a moisture vapour
 permeable, liquid impermeable second layer, said second layer comprises:

a thermoplastic polymer or mixture of polymers selected from the group
 10 consisting of polyurethanes, poly-ether-amides block copolymers, polyethylene-
 acrylic acid copolymers, polyethylene oxide and its copolymers, poly lactide and
 copolymers, polyamides, polyesters, co-polyesters, polyester block copolymers,
 sulfonated polyesters, poly-ether-ester block copolymers, poly-ether-ester-amide
 15 block copolymers, polyacrylates, polyacrylic acids and derivatives, ionomers,
 polyethylene-vinyl acetate with a vinyl acetate content of at least 28 weight %,
 polyvinyl alcohol and its copolymers, polyvinyl ethers and their copolymers, poly-
 2-ethyl-oxazoline and derivatives, polyvinyl pyrrolidone and its copolymers,
 thermoplastic cellulose derivatives, and mixtures thereof,
 20 wherein said second layer further comprises a suitable compatible hydrophilic
 plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers selected from the group consisting
 of acids, esters, amides, alcohols, polyalcohols, or mixtures thereof,

characterised in that said first layer has a water absorption lower than the water
 absorption of said second layer, said water absorptions both measured according
 25 to the test method ASTM D 570-81.

Further, the present invention refers to moisture vapour permeable liquid
 impermeable articles which comprise, or are made of, said multilayer structure
 and which have high breathability combined with good dimensional stability when
 30 they are or possibly come in contact with liquid water.

Detailed Description of the Invention

The terms "breathable" and "breathability" are intended herein to correspond
 35 to "moisture vapour permeable" or "water vapour permeable", "Moisture vapour"
 and "water vapour" are also considered to be equivalent.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

According to the present invention, moisture vapour permeable liquid impermeable multilayer structures are provided as well as articles comprising said multilayer structures.

5

The moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure according to the present invention essentially comprises at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer (which is intended to come in contact with liquid water) and at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer (which is intended to be protected from contact with liquid water by said first layer) wherein said first layer has a water absorption lower than the water absorption of said second layer, said water absorptions both measured according to the test method ASTM D 570-81.

Moisture vapour permeable, liquid impermeable articles, and particularly shape-formed, three dimensional moisture vapour permeable liquid impermeable articles are provided which comprise moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structures according to the present invention.

Said multilayer structures comprise thermoplastic compositions possibly in combination with pure polymers, and have an enhanced moisture vapour permeability and dimensional stability.

The thermoplastic compositions can constitute the majority or even the sole material of the multilayer structures of the present invention. In the latter case, the structure is entirely made of the thermoplastic compositions, and in turn the article can be entirely constituted by the multilayer structure. Alternatively, the thermoplastic compositions can be utilised in combination with one or more other materials to create a composite multilayer structure comprised in the article, or also the thermoplastic compositions can constitute entirely a multilayer structure, which is then combined with other elements in the article of the present invention. In many cases, it may be preferred that a shape-formed article be comprised substantially or wholly by the thermoplastic compositions, which can provide multilayer structure without use of additional materials.

35

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Said thermoplastic compositions are useful in the incorporation into the multilayer structures of the present invention and into the articles which can be shape-formed, three dimensional as delivered to the consumer. Said articles therefore possess at least one region that displays some three dimensional form or shape in contrast to a two dimensional or planar form. Such three dimensional form or shape may involve simple or complex surface geometries. Examples to illustrate the range include simpler constructions such as two planes joined at a line defining a right (90 degree) angle or a simple sphere to more complex constructions such as two wave form surfaces intersecting in a non-linear fashion.

However planar articles can also comprise the multilayer structures of the present invention.

Said shape formed articles may be shaped in a closed form, such as a spherical ball or a cube, or shaped with one or more openings, such as a hand covering or glove.

In response to an introduced force or pressure, the article may display deformation, that is change or alter its shape. Though not limited to the following definitions, such deformation can be thought of as a general expansion or contraction of the overall article, in one way measured by a change in enclosed volume within the general boundaries of the surfaces of the article or alternatively measured by a change in the volume of the circumscribed space as defined by the outermost surfaces of the article.

Such introduced forces or pressures include, but are not restricted to, externally or internally applied pressure increases or decreases (vacuum); mechanical compression forces; and, tensile forces being applied within the articles walls themselves (i.e. stretching a portion of the article wall).

Once the applied force or pressure is removed, the post-deformation response of the article can range from full shape recovery to an irreversible shape change.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Such articles can be re-used many times or be so constructed that the intended article life is but one use before disposal or refurbishment.

5 The articles, particularly the shape-formed, three dimensional articles utilising the multilayer structures of the present invention can be employed in a variety of usage areas particularly when water vapour permeation is needed but liquid barrier protection is still desired. There are other usage situations where the articles employing the multilayer structures of the present invention can provide other barrier functions such as pathogen barrier, barrier to undesirable or hazardous chemicals such as those causing a deleterious effect on human skin, 10 or provide selective barrier for other specific elements to be blocked such as specific chemicals, gasses or biological entities.

15 The following paragraphs provide example categories of use where the articles utilising the multilayer structures of this invention can provide useful advantage. The listing of categories is intended for illustration purposes and is not all-inclusive and therefore is not limiting.

20 The multilayer structures of the present invention can be effectively utilised within personal care products, such as absorbent articles, wound care articles, or cosmetics. Non limiting examples are absorbent articles such as diapers, sanitary napkins, panty liners, incontinence products and breast pads; wound and burn dressings and bandages, warming or cooling pads for medical use; patches, bandages or wraps, e.g. for medical or cosmetic treatment, which may contain 25 and deliver active substances; perspiration pads such as underarm-, wrist- and head perspiration pads, collar inserts, shoe inserts, hat bands; cosmetics such as make up, face masks, lipsticks, or hair gels, in order to create on the skin or on the hair a breathable film, nail polish, etc.

30 Other articles comprising the multilayer structures of the present invention comprise protective articles for the body, or for body parts. Non limiting examples comprise protective clothing such as working or surgical gowns and the like; hand coverings such as gloves, finger cots, mitts, mittens; foot or leg coverings such as socks, hose, pantyhose, shoes, slippers; head coverings such as hats, caps; 35 prophylactic and contraceptive mechanical articles such as condoms; face

WO 02/100639

PCT/US02/17986

coverings such as face masks, nose covers, ear covers or mitts; sport and fitness wearing articles, wind cheaters, sleeping bags; body support items such as male organ "athletic" supporters, brassieres; clothing for use as underwear, protective sleeves, or as a part of or wholly incorporated into protective pads. Other example articles and applications include but are not limited to: flexible or drapable clothing articles for humans such as the non-limiting examples of shirts, pants, undergarments, bibs, smocks, coats, scarves, body wraps, stockings, leggings, skirts, dresses, etc.; other flexible or drapable clothing or protecting sheets for various tasks and occupations including medical professions, agricultural jobs, mechanical assembly and repair, emergency public services, the military, athletic endeavours, cleaning positions; protective garments for animals.

A further category of articles comprising the multilayer structures of the present invention comprises articles for protecting objects. Preferred protecting articles comprise protecting bedding covers such as linen, mattress and pillow covers. Also protecting covers for cushions, comforter, duvets, upholstered portions of beds, such as headboards, or of sofas or armchairs are comprised. Other non limiting examples comprise protective articles such as dust covers for electronic/electrical products (e.g. computer keyboards, hard drives, video recorders, etc.), headrest covers for seats in vehicles, e.g. aeroplanes/trains, shrink wraps, one use table covers, etc. Articles for packaging such as for food products such as fresh produce and baked goods (bread, rolls, cakes), e.g. bags for food storage in the refrigerator, or also packaging films for microwave oven, or packages for hot "take away" foods, e.g. pizza. Further examples comprise articles for agriculture and horticulture such as, as non-limiting examples, an individual article (container, three dimensional "bag") which is placed to partially or totally enclose an individual or specific group of plants. Protective furniture coverings such as protective covers for upholstered chairs and sofas, etc. are also comprised. Other alternative protecting articles comprise construction roofing materials and house wrapping, ski, windsurf and bike/motor bike overalls, backings for carpets and wallpapers, camping tents, protecting sheets for various items (e.g. cars, tennis courts, sport grounds, etc.), sheets for gardens/greenhouses protection, tents for closing/protecting tennis courts, sport grounds, items for protection of plants from low temperatures, etc.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Alternative applications in which the multilayer structures of the present invention are applied via spraying/brushing/roll coating, typically in the form of at least two different separated solvent or emulsion based compositions and at room temperature for creating the multilayer structure according to the present invention, comprise protective, possibly peelable coatings for hard surfaces such as stone, concrete, wood (e.g. furniture), for coating/water proofing of shoes/leather articles or textiles, protective coatings for cars (e.g. during transport by ship), protective coatings for cars, boats etc. during long periods of non use, breathable paints and the like.

More in general, whenever possible in the many different applications mentioned above, the multilayer structures of the present invention can be either provided as an already formed structure, or alternatively also applied in liquid form (at least two different and separated liquid compositions), e.g. sprayed or brushed, and also possibly comprising active agents, for example to the body, e.g. in a cosmetic, medical, or protective composition, or to plants.

In general all articles comprising the multilayer structures of the present invention can be generally flexible or rigid.

A preferred category of shape-formed, three dimensional articles utilising the multilayer structures according to the present invention comprises hand covering articles, and more specifically gloves, also including gloves made of two flat material portions, at least one material portion comprising the structure of this invention, which are joined around a common perimeter typically defining the shape of a hand, and which later take a fuller, higher volume three dimensional shape when a hand is inserted during later use through an opening comprised in said perimeter.

We have discovered that the moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structures of the present invention provide an enhanced breathability combined with improved dimensional stability and resistance upon contact with water or water based fluids, as will be described herein.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

By comprising in the articles described above a moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure according to the present invention, an improved article can be obtained.

- 5 In particular a structure having enhanced breathability, dimensional stability and resistance, which in turn can be incorporated into, or entirely constitute, an article such as a glove as a non limiting example, can be obtained by utilising a moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure, comprising at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable
- 10 first layer and at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer, said second layer comprising a thermoplastic polymer or mixture of polymers selected from the group consisting of polyurethanes, poly-ether-amides block copolymers, polyethylene-acrylic acid copolymers, polyethylene oxide and its copolymers, poly lactide and copolymers, polyamides, polyesters, co-
- 15 polyesters, polyester block copolymers, sulfonated polyesters, poly-ether-ester block copolymers, poly-ether-ester-amide block copolymers, polyacrylates, polyacrylic acids and derivatives, ionomers, polyethylene-vinyl acetate with a vinyl acetate content of at least 28 weight %, polyvinyl alcohol and its copolymers, polyvinyl ethers and their copolymers, poly-2-ethyl-oxazoline and
- 20 derivatives, polyvinyl pyrrolidone and its copolymers, thermoplastic cellulose derivatives, and mixtures thereof, and wherein said second layer further comprising a suitable compatible hydrophilic plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers selected from the group consisting of acids, esters, amides, alcohols, polyalcohols, or mixtures thereof, wherein said first layer has a water absorption
- 25 lower than the water absorption of said second layer, said water absorptions both measured according to the test method ASTM D 570-81.

- Preferably, in an article comprising a moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure according to the present invention, the at least
- 30 first layer of the multilayer structure constitutes the outermost layer of the structure comprised in the article.

- More specifically said first layer of said multilayer structure preferably has a water absorption measured according to ASTM D 570-81 of less than 10%,
- 35 preferably of less than 5%, and more preferably of less than 2%, while said second layer preferably has a water absorption measured according to ASTM D

WO 02/100639

PCT/US02/17986

570-81 of at least 30% , preferably of at least 40%, and more preferably of at least 50%. This is particularly preferred when the multilayer structure is comprised in an article which is entirely made of said multilayer structure consisting , for example, of at least two layers wherein said second layer
 5 constitutes the internal layer or core layer of the article and said first layer constitutes the external layer, which is intended to come or could come in contact with liquid water.

10 Particularly referring to a breathable glove made from a polyurethane based film, it should be pointed out that when dealing with improving such a glove, generally the desired increase of the breathability gives rise to a decrease of mechanical properties. For example referring to Thermoplastic Polyurethane (TPU) based layers including suitable plasticisers as taught in WO 99/64077
 15 and WO 99/64505, it should be noted that they have good mechanical properties and high breathability, but, regrettably, this hydrophilic TPU generally shows a quick and copious swelling when in contact with liquid water. This swelling, which is due to the absorption of liquid water, in addition to decreasing the mechanical properties of the glove, also alters its dimensions to a non-acceptable level. We
 20 have discovered that using a multilayer structure according to the present invention solves the above problem. As a matter of fact by coating the hydrophilic polymer based layer (second layer) with a thin layer (first layer) having a water absorption lower than the water absorption of the second layer, both water absorptions measured according to the test method ASTM D 570-81, and,
 25 preferably, if the coating layer has a water absorption according to the above standard of less than 10%, preferably of less than 5%, and more preferably of less than 2%, solves the above problem. The coating layer (first layer) avoids the direct contact of liquid water with the hydrophilic core (second layer) which does not swell by absorbing liquid water, without significantly hurting the
 30 breathability.
 In general the thickness of the coating should be as low as possible to avoid negative effects on breathability but providing an effective action against the swelling of the internal hydrophilic layer (core layer).
 On the other side it will be appreciated that the presence of the first layer allows
 35 the use of a high hydrophilic core layer (second layer) and consequently the use of a highly breathable core layer with a substantial thickness to give the required

WO 02/100639

PCT/US02/17986

mechanical resistance to the article. Preferably this second layer or core layer should have a water absorption according to ASTM D 570-81 of at least 30%, preferably of at least 40%, and more preferably of at least 50%.

5

More in general as also indicated hereinbefore, the moisture vapour permeable, liquid impermeable, multilayer structure of the present invention comprises at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer and at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer, wherein said first layer has a water absorption lower than the water absorption of said second layer, said water absorptions both measured according to the test method ASTM D 570-81.

15 For a better understanding of the present invention said first layer and said second layer will be described in a more detailed manner in the followings.

20 The moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer.

Herein said second layer is indicated also as hydrophilic polymer based layer, or core layer or internal layer.

25 Suitable thermoplastic polymers comprised in the thermoplastic composition for the moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer of the moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure of the present invention are the same or similar as those described in the patent applications WO 99/64077 and WO 99/64505 and include polyurethanes, poly-ether-amides block copolymers, polyethylene-acrylic acid copolymers, polyethylene oxide and its copolymers, poly lactide and copolymers, polyamides, polyesters, co-polyesters, polyester block copolymers, sulfonated polyesters, poly-ether-ester block copolymers, poly-ether-ester-amide block copolymers, polyacrylates, polyacrylic acids and derivatives, ionomers, polyethylene-vinyl acetate with a vinyl acetate content of at least 28 weight %, polyvinyl alcohol and its copolymers, polyvinyl ethers and their copolymers, poly-2-ethyl-oxazoline and

WO 02/100639

PCT/US02/17986

derivatives, polyvinyl pyrrolidone and its copolymers, thermoplastic cellulose derivatives, and mixtures thereof.

As disclosed in the above patent applications, particularly suitable preferred thermoplastic polymers are thermoplastic poly-ether-amide block copolymers (e.g. Pebax™), thermoplastic poly-ether-ester-amide block copolymers, thermoplastic polyester block copolymers (e.g. Hytrel™), thermoplastic polyurethanes (e.g. Estane™), or mixtures thereof.

Such thermoplastic polymers or mixture of polymers can be typically highly viscous in the molten state at the process conditions that are typical of the known processes of film or layer formation, e.g. an extrusion process involving a high power screw extruder. For example they may have a viscosity higher than 5000 poise at a temperature of 20°C above the DSC (Differential Scanning Calorimetry) melting point, which is the temperature identified as that corresponding to the DSC peak, or corresponding to the highest DSC peak in case of a mixture of polymers showing more than one peak, and at a frequency of 1 rad/sec.

As disclosed in the above patent applications, the viscosity of the thermoplastic compositions comprised in the moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer of the multilayer structures of the present invention and comprising the preferred thermoplastic polymers or mixture of polymers can be preferably adjusted by including in the thermoplastic composition a suitable plasticiser, or blend of plasticisers, that is compatible with the thermoplastic polymers and that lowers the viscosity of the thermoplastic polymer or mixture of polymers in the molten state.

The thermoplastic compositions comprising the preferred suitable hydrophilic plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers have the following complex viscosities (η^*):

50 poise < η^* < 4000 poise, preferably 100 poise < η^* < 2000 poise, more preferably 100 poise < η^* < 1000 poise, at a frequency of 1 rad/s at a temperature of 210°C or less and η^* < 2000 pose, preferably η^* < 1000 poise, more preferably η^* < 500 poise, at a frequency of 1000 rad/s at a process temperature (T) of 210°C or less, wherein η^* represents the complex viscosity of the thermoplastic polymeric composition. Preferably the temperature T is 200°C

WO 02/100639

PCT/US02/17986

or less and more preferably 180°C or less and most preferably from 200°C to 50°C.

5 The thermoplastic compositions having the complex viscosity described are
more easily processable in order to provide the moisture vapour permeable,
liquid impermeable second layer comprised in the multilayer structures of the
present invention. For example, said thermoplastic compositions can allow for a
film or layer to be e.g. formed using apparatuses known in the art for processing
low viscosity hot melt compositions in a layer having a required thickness, while
10 also keeping the advantageous characteristics of the preferred thermoplastic
polymers in providing hydrophilic continuous moisture vapour permeable, liquid
impermeable layers or films. Other known methods for making articles comprising
the multilayer structures according to the present invention such as moulding,
casting, and etc., also can take advantage from the lower viscosity of the
15 thermoplastic compositions.

Thermoplastic compositions having such viscosities could also provide very
thin films or layers.

20 In addition, as explained in the above mentioned patent applications, by
selecting the hydrophilic plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers to be
comprised in the thermoplastic composition of the second layer of the multilayer
structure of the present invention, from the group consisting of acids, esters,
amides, alcohols, polyalcohols, or mixtures thereof, the advantage of an
25 enhanced moisture vapour permeability of the resulting structure, e.g. a layer or a
film, formed from the thermoplastic composition is achieved, when compared to a
corresponding structure formed from a thermoplastic composition comprising the
same thermoplastic polymer, but without the plasticiser.

30 The selected hydrophilic plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers can
also adjust the viscosity of the thermoplastic composition to the preferred values
in order to facilitate the processing of the thermoplastic composition by means of
one of the above described methods, for example making it processable by
extruding said thermoplastic composition in a layer or film having a desired
35 thickness, in order to form the moisture vapour permeable liquid impermeable

WO 02/100639

PCT/US02/17986

second layer comprised in the moisture vapour permeable liquid impermeable multilayer structure of the present invention.

Suitable preferred hydrophilic plasticisers are esters of citric acid, tartaric acid, maleic acid, sorbic acid, fumaric acid, lactic acid, glyceric acid, malic acid; glycerol and its esters; sorbitol; glycolates; and mixtures thereof.

Preferably, the thermoplastic composition comprised in the moisture vapour permeable liquid impermeable second layer of the present invention comprises from 20% to 90%, preferably from 35% to 85%, and more preferably from 60% to 80% by weight of the thermoplastic composition, of the thermoplastic polymer or mixture of polymers, and from 10% to 80%, preferably from 15% to 65%, and more preferably from 20% to 40% by weight of the thermoplastic composition, of the suitable hydrophilic plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers.

Polymers particularly preferred for the core layer are hydrophilic thermoplastic polyurethanes (TPU) such as Estane™ 58245 or Estane™ T5410 (both available from by BF Goodrich), and mixtures thereof, while preferred hydrophilic plasticisers blended with the above polymers are Citrates, Glycerol esters, Tartrates, Polypropylene Glycol (PPG) – Polyethylene Glycol (PEG) block copolymers, PEG esters, sulphonamides. Particularly preferred are highly polar plasticisers such as Triethyl citrate (TEC) or Diacetin (DA) blended with Estane™ 58245 or Estane™ T5410, and mixtures thereof.

The selected thermoplastic compositions comprised in the moisture vapour permeable liquid impermeable second layer of the multilayer structure of the present invention should have a water absorption according to ASTM D 570-81 of at least 30%, preferably of at least 40%, and more preferably of at least 50%.

The following Table I reports the value of water absorption according to ASTM D 570-81 for certain pure hydrophilic polymers in pellet form (dimension of pellets: 3 to 5 mm) and for certain thermoplastic hydrophilic compositions, which are useful for said second layer, in film form (thickness: about 100 micrometers).

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Table I

Polymer or composition	% of components (by weight)	Water absorption %
Estane™ 58245	100	64
Estane™ T5410	100	93
Estane™ 58245	35	80
Estane™ T5410	35	
Diacetin (plasticiser)	30	
Estane™ 58245	70	65
Triethylcitrate (plasticiser)	30	
Estane™ 58245	70	65
Diacetin (plasticiser)	30	

5 The following Table II reports the value of plasticiser absorption for some pure hydrophilic polymers in pellet form obtained using the same standard ASTM D 570-81 method mentioned above, with the only modification of utilising liquid plasticisers, such as Triethylcitrate (TEC) and Diacetin (DA), instead of distilled water.

10 Table II

Polymer	TEC absorption %	DA absorption %
Estane™ 58245	20	23
Estane™ T5410	23	47

15 The above values of plasticiser absorption are indicative of the solubility or compatibility of a liquid plasticiser with the polymer, and their importance will be better explained below with reference to the first layer of the multilayer structure of the present invention.

The moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer.

20

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Said first layer will be indicated in the following description also as external layer, or coating layer.

Suitable thermoplastic polymers comprised in the moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer of the multilayer structure according to the present invention are any known thermoplastic polymer which can be processed in a film layer that is liquid impermeable and moisture vapour permeable, provided that the formed layer has a water absorption according to ASTM D 570-81 less than the water absorption according to ASTM D 570-81 of the moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer comprised in the multilayer structure of the present invention.

Particularly preferred thermoplastic polymers comprised in the moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer can be constituted by the same polymers comprised in the second layer, or alternatively by similar polymers, for example polymers of the same broad type, but in a different grade in order to have different characteristics, for example in terms of breathability or water absorption, compared to the corresponding polymer or polymers of the thermoplastic composition of the second layer. The thermoplastic polymers comprised in the first layer can be therefore selected among those described in the above referenced patent applications WO 99/64077 and WO 99/64505. Said thermoplastic polymers can generally include polyurethanes, poly-ether-amides block copolymers, polyethylene-acrylic acid copolymers, polyethylene oxide and its copolymers, poly lactide and copolymers, polyamides, polyesters, copolyesters, polyester block copolymers, sulfonated polyesters, poly-ether-ester block copolymers, poly-ether-ester-amide block copolymers, polyacrylates, polyacrylic acids and derivatives, ionomers, polyethylene-vinyl acetate, polyvinyl alcohol and its copolymers, polyvinyl ethers and their copolymers, poly-2-ethyl-oxazoline and derivatives, polyvinyl pyrrolidone and its copolymers, thermoplastic cellulose derivatives, and mixtures thereof.

Particularly suitable thermoplastic polymers can be thermoplastic poly-ether-amide block copolymers (e.g. Pebax™), thermoplastic poly-ether-ester-amide block copolymers, thermoplastic polyester block copolymers (e.g. Hytrel™), thermoplastic polyurethanes (e.g. Estane™), or mixtures thereof.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

The first layer of the moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure of the present invention can be constituted by a pure thermoplastic polymer, or by a mixture of thermoplastic polymers, preferably selected among those disclosed above, or alternatively can comprise additional components such as plasticisers as those described with reference to the thermoplastic compositions comprised in the second layers. Same considerations about inclusion of plasticisers for what concerns viscosity and breathability of the resulting compositions, already made with reference to the compositions comprised in the second layer of the multilayer structure of the present invention, also apply to the compositions comprised in the first layer.

In any case, as stated hereinbefore, said first layer must have a water absorption according to ASTM D 570-81 lower than the water absorption according to ASTM D 570-81 of the moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer comprised in the multilayer structure of the present invention.

Said first layer preferably has a water absorption according to ASTM D 570-81 of less than 10%, preferably of less than 5%, and more preferably of less than 2%.

Specific polymers particularly suitable for the first layer are Estane™ 5740x955, Estane™ 58281, Estane™ 58881, Estane™ 58313, Estane™ 58280 (Estane™ series available from by BF Goodrich, USA), Lotryl 280 BA 175 (available from Atofina, France), or Finaprene 602 (available from Fina Chemicals, Belgium), or Elvax 240, Elvax 170 (Elvax series available from Du Pont, USA) and mixtures thereof, without any added plasticiser.

The following Table III reports the value of water absorption according to ASTM D 570-81 for certain pure thermoplastic polymers in pellet form (dimension of pellets: 3 to 5 mm) which are useful for said first layer.

Table III

Polymer	Water absorption %
Estane™ 5740x955	4
Estane™ 58281	2

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Estane™ 58881	2
Estane™ 58313	2
Estane™ 58280	1
Elvax 240	Less than 1
Elvax 170	Less than 1
Finaprene 602	3
Lotryl 280 BA 175	Less than 1

The following Table IV reports the value of plasticiser absorption for some pure polymers in pellet form (described in the previous table) obtained using the above mentioned standard test method ASTM D 570-81 with the only modification of utilising liquid plasticisers, such as Triethylcitrate (TEC) and Diacetin (DA), instead of distilled water.

Table IV

Polymer	TEC absorption %	DA absorption %
Estane™ 5740x955	31	6
Estane™ 58281	24	9
Estane™ 58881	12	7

10

The above values of plasticiser absorption are indicative of the solubility or compatibility of the plasticiser with the polymer.

15 In general it is preferable that the compatibility of a suitable hydrophilic plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers comprised in the moisture vapour permeable liquid impermeable second layer of the multilayer structure of the present invention is higher than the compatibility of the same suitable hydrophilic plasticiser or same blend of hydrophilic plasticisers in the moisture
20 vapour permeable liquid impermeable first layer of the multilayer structure of the present invention.

The above is particularly true for certain applications of the multilayer structure such as gloves where it is preferable to have the external layer
25 (corresponding to the first layer of the multilayer structure of the present invention)

WO 02/100639

PCT/US02/17986

made from pure polymers or mixtures thereof without any added plasticiser which could migrate from said layer and transfer to the things with which the glove comes in contact.

- 5 Stated in other words, to avoid or limit the possible migration of plasticisers from the core layer (second layer) to the external layer (first layer) of the multi layer structure, the selected plasticiser or blend of plasticisers present in the core layer (second layer) should be more compatible in said core layer than in said external layer. In case of plasticisers which are liquid at room temperature, 10 an indication of the plasticiser compatibility in a respective layer can be given by the solubility of the plasticiser into the polymers or alternatively into the composition of the layer, expressed in terms of absorption of the liquid plasticiser in the polymers or in the composition. As said above, this can be measured according to the same standard test method ASTM D 570-81 used for water 15 absorption, by simply replacing distilled water with the specific liquid plasticiser. Typically, the absorption of a liquid plasticiser in the pure polymer or polymers of the layer, as shown in Tables II and IV above, can be taken as an indication of said compatibility.
- 20 Ideally a plasticiser comprised in the core layer should not be soluble or compatible in said external layer. Another useful criteria for avoiding or limiting the undesired migration of the plasticiser, again in case of liquid plasticisers, is to add a percentage of plasticiser or of blends of plasticisers in a core layer which is less than the respective solubility in the core layer and using for the external layer a pure polymer or blends of pure polymers which have a low 25 absorption of the selected plasticisers or blends of plasticisers.

- It should be noted that, as also indicated above, the value of plasticiser absorption is indicative of the solubility or compatibility of a liquid plasticiser with polymers or thermoplastic compositions, but, more in general, the solubility or 30 compatibility of liquid or solid plasticiser(s) in thermoplastic polymers or compositions can be determined in other suitable manners, as it is known in the art.

- According to a preferred embodiment of the present invention the content of 35 suitable hydrophilic plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers possibly comprised in the moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer of the

WO 02/100639

PCT/US02/17986

multilayer structure of the present invention should be not more than 50% by weight, preferably not more than 10% by weight, and more preferably 0% by weight.

- 5 The thermoplastic compositions comprised in the moisture vapour permeable liquid impermeable multilayer structures of the present invention may in addition comprise additional optional components to further improve the processibility of the compositions and also the mechanical characteristics as well as other characteristics as tackiness, resistance to ageing by light and oxygen, visual appearance etc., of the multilayer structures formed from such thermoplastic compositions.

- Such optional components include tackifying resins or blends of tackifying resins having a softening point of 125°C or less. Suitable resins, which may be present by up to 50% by weight of the thermoplastic compositions, may be selected from rosins and rosin esters, hydrocarbon resins, aliphatic resins, terpene and terpene-phenolic resins, aromatic resins, synthetic C₆ resins, mixtures of synthetic C₆-C₈ resins, and mixtures thereof. Other optional components of said thermoplastic compositions include anti-oxidants, anti-ultraviolet, pigments, dyes and mixtures thereof, which may be present within the compositions at a level of up to 10% by weight of the composition.

Methods of manufacturing

- 25 A moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure according to the present invention, in turn comprised in the moisture vapour permeable, liquid impermeable articles, may be manufactured with a process that will typically comprise the steps of providing the thermoplastic polymer or mixture of polymers and the suitable plasticiser or blend of plasticisers, heating the components and compounding them, e.g. with a known suitable mixer to form the thermoplastic composition in the molten state preferably having the desired complex viscosity η^* . Obviously, this procedure will be done for each layer comprised in the multilayer structure of the present invention and with particular reference to the thermoplastic compositions of the second layer which always contain plasticisers as hereinbefore illustrated. No corresponding step will be

WO 02/100639

PCT/US02/17986

necessary of course in case of a layer, typically the first layer according to a preferred embodiment of the present invention, constituted by a single polymer, with no added component, such as a plasticiser.

- 5 The moisture vapour permeable liquid impermeable multilayer structures according to the present invention comprising such thermoplastic compositions preferably have a moisture vapour transport rate of at least 500 g/m²24h, preferably at least 1000 g/m²24h, most preferably at least 1500 g/m²24h.
- 10 The articles comprising the multilayer structures of the present invention can be formed or shaped by a variety of known thermoplastic forming methods. A class of such methods is generally described as "moulding" where the material is often shaped via use of male or female moulds or combinations of moulds. Depending on the technique, certain processing temperature and pressure (or vacuum) conditions may be preferred for production of a given article. Such known moulding methods include, but are not limited to: dip moulding, blow moulding, injection moulding, compression moulding, thermoforming, vacuum thermoforming, extrusion moulding, rotational moulding, slush moulding, etc.
- 15 Afterward, the article and mould(s) are separated. Often there may be an intervening process step. The nature of the intervening step or steps will vary depending on moulding technique, environmental condition, material format, etc. For example, a dip moulded article may need to be processed to remove: (i) solvent from each layer of the multilayer structure if a solvent-based format of the raw material form of the thermoplastic compositions is chosen; (ii) water from said each layer if an emulsion-based format of the raw material form of the thermoplastic compositions is chosen; or, (iii) heat if a hot melt format of the raw material form of the thermoplastic compositions is chosen. Of course this further removing process steps and in general the considerations above can be applied
- 20 to any of the known forming methods described herein also with reference to the multilayer structures as such of this invention (e.g. moulding, or casting, or coating).
- 25 Other known methods for producing the shape-formed, three dimensional articles of the present invention, namely for processing the multilayer structures comprised herein, or alternatively integrally constituting the articles, also include:
- 30
- 35

WO 02/100639

PCT/US02/17986

film and sheet casting; blown film techniques; an additional tentering process step; an additional calendering step; an additional quenching step; an additional heat treatment step; etc. The nature of the specific production conditions or type or order of process steps will vary depending on the chosen making technique,
5 environmental condition, material format, etc. For example, a process step may need to be included to remove: (i) solvent; (ii) water; or, (iii) heat for each layer constituting the multilayer structure as explained above with reference to the dip moulding process.

10 A multilayer structure according to the present invention can be produced with more than two layers. This can be accomplished by a variety of known means, including but not limited to: hot melt coating of subsequent layers, co-extrusion, extrusion coating, moulding in the different techniques described above, etc. which are also applicable to a multilayer structure made of only two
15 layers.

The resulting multilayer structure can be then typically post formed into a shaped form such as by thermoforming, vacuum thermoforming, and other known processing methods for shaping or forming thermoplastic films and sheets. This
20 constitutes an alternative to the direct formation of a typically shaped article comprising the multilayer structures as described above.

While it may be at times preferable that the entire planar or shape-formed three dimensional article comprising the multilayer structure of the present
25 invention be comprised solely of said multilayer structure, the article can be a composite with one or more other materials.

For example, the composite can involve the multilayer structure of the present invention in combination with one or more other materials. Such
30 materials include, but are not limited to: fibres, fibrous bats, non-wovens, wovens, papers, metal foils, micro-porous or porous membranes, films such as polymeric films, inorganic structures such as compressed gypsum sheets, perforated or apertured films and papers, macroscopically expanded films, cloth, substantially rigid fibre-based materials such as lumber, etc.

35

WO 02/100639

PCT/US02/17986

It is preferred that in such a case the at least first layer of the multilayer structure of the present invention constitutes the outermost layer of the multilayer structure comprise in said composite article.

5 Said other components may be non-absorbent, absorbent, liquid-containing, etc.

Said composite can be assembled later after at least two separate components of the shape-formed, three dimensional article utilising the multilayer structure of the present invention have been partially or wholly processed, with at least one of said components comprising said multilayer structure. Such components can be brought together in a variety of known approaches including but not limited to: sealing such as heat sealing, ultrasonic or pressure bonding or welding, RF sealing, laser sealing, etc.; crimping; 10 adhering via use of adhesives, glues, reactive bonding materials, wetting with water or other liquids, etc.; mechanical fastening or connection via hook and loop systems, nails, staples, hardware fasteners such as hook & grommet or bolt and nut; etc.; use of attractive forces including electromagnetic forces (e.g. magnetism) and electrical charge (e.g. static electricity).

20 Alternatively or in addition, other material(s) can be introduced during the multilayer structure forming process, e.g. moulding, to allow concurrent mating with the other material(s) into a composite article during the shape forming step. A material could be e.g. introduced which comprises numerous separate individual pieces, for example fibres. As a non-limiting example, a portion of the surface of the multilayer structure can be contacted during the moulding process with a fibrous material to create a flocked surface without need for conventional adhesives normally used for flocking. An example product would be a glove.

30 Another useful technique is the process of spray coating. The thermoplastic compositions hereinbefore described lends themselves to a heated spraying technique whereas upon heating the viscosity is sufficiently lowered to allow spray coating or sputtering. Such thermoplastic composition spray coating can occur with the aid of a mould, either male or female, to build each one of the at least two layers constituting the multilayer structure which in turn constitute the surfaces or the walls of the article. Afterward, the article and mould (or mould 35

WO 02/100639

PCT/US02/17986

parts) are separated from each other. Alternately, the spray coating method can employ at least two different starting raw material formats of the thermoplastic compositions such as a solvent-based approach or an emulsion.

5 For a composite article employing the spray coating approach, the other material may provide sufficient three dimensional structure by itself such that the other material acts as the mould for the multilayer structure, after which it is sufficiently coated the composite article is complete, avoiding the before-mentioned separation of article from mould. Said combined article component
10 and mould can also comprise a flattened glove liner that may lie somewhat flat during the multilayer structure production, for example via spray coating, and then later takes a fuller, higher-volume shape when a hand is inserted during later use.

15 The thickness of the multilayer structures of this present invention can be constant or vary within the structure. Though not limited to any specific thickness range, depending upon application there may be preferred ranges. For example, the preferred range for a worn personal article may desirously range from as thick as 1500 micrometers down to less than 5 micrometers and more preferably,
20 in certain cases, substantially less than 5 micrometers. In contrast, a construction or even packaging application may, for certain reasons, dictate a preferred range from 200 to 2000 micrometers or even thicker.

Particularly with reference to a glove made of the multilayer structure of the
25 present invention, it was found that the total thickness of said multilayer structure should be from about 10 to about 1000 micrometres, preferably from about 20 to about 400 micrometers, and more preferably from about 40 to about 200 micrometers.

30 In general, and also with particular reference to a glove made of the multilayer structure of the present invention, it is preferable that the thickness of the first layer(s) of the multilayer structure is not more than 10% of said total thickness, preferably not more than 5% of said total thickness, and more preferably not more than 3% of said total thickness.

35

WO 02/100639

PCT/US02/17986

As mentioned hereinbefore, the coating layer (first layer) avoids the direct contact of liquid water with the hydrophilic core (second layer) which does not swell by absorbing liquid water, without significantly hurting the breathability.

5 In general the thickness of the coating layer should be as low as possible to avoid negative effects on breathability but providing an effective action against the swelling of the internal hydrophilic layer (core layer). Preferably the thickness of said coating layer should be less than 20 micrometers, preferably less than 10 micrometers, and more preferably less than 5 micrometers.

10 The article utilising the multilayer structures of the present invention may have areas where no polymer is present ranging from voids so small to be considered micro-porous to larger scale, macroscopic-sized voids. A portion or all of the article's surface can be apertured whereas the apertures can be a rather
15 simple geometry like a hole or slit; or, the discrete apertures can extend beyond the horizontal plane of the surface. As an example, the protuberances can have an orifice located at its terminating end. As further example, said protuberances are of a funnel shape, similar to those described in US 3929135. The apertures located within the plane and the orifices located at the terminating end of
20 protuberance themselves maybe circular or non circular provided the cross sectional dimension or area of the orifice at the termination of the protuberance is smaller than the cross sectional dimension or area of the aperture located within the garment facing surface of the layer. Preferably said apertured performed films are uni directional such that they have at least substantially, if not complete one
25 directional fluid transport.

It should be noted that according to the present invention all the above described articles comprise a moisture vapour permeable, liquid impermeable
30 multilayer structure which in turn comprises at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer and a moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer.

A process for making a moisture vapour permeable liquid impermeable multilayer structure of the present invention, which is intended to be comprised in
35 a planar or shape-formed three dimensional moisture vapour permeable liquid impermeable article can for example comprise the steps of providing the selected

WO 02/100639

PCT/US02/17986

thermoplastic compositions, heating them to make them flowable, and extruding said compositions in the molten state to form each film layer constituting the multilayer structure in the desired thickness. Said structure can be included or formed into a planar or shape-formed three dimensional moisture vapour
5 permeable liquid impermeable article according to the present invention, e.g. hand covering articles such as finger cots, mitts, mittens, gloves, or other articles as described above, by means of one of the method known in the art.

Said multilayer structure can be formed with the aid of a substrate by
10 coating the at least two layers of the multilayer structure onto a substrate. While said substrate can be simply a formation substrate, onto which each layer of the multilayer structure is coated in order to form said structure of the desired total thickness which is subsequently separated from said substrate and used as such, water impervious composite structure can also be formed which comprises said
15 multilayer structure and a substrate onto which each layer constituting the multilayer structure is coated, wherein the substrate is also preferably moisture vapour permeable.

Such embodiment provides a moisture vapour permeable, liquid impervious
20 composite structure, comprised in a planar or shape-formed three dimensional moisture vapour permeable liquid impermeable article, wherein the contribution of the multilayer structure of the present invention to the performance of the composite material could reside only in the provision of a liquid barrier and hence could be advantageously provided as thinly as possible. The remaining
25 performance physical criterion being preferably provided by the provided substrate, that therefore preferably acts also as a support layer.

Suitable substrates for use herein as support layers include two dimensional, planar micro and macro-porous films; macroscopically expanded
30 films; formed apertured films; nonwoven and woven layers. According to the present invention the apertures in said layer may be of any configuration, but are preferably spherical or oblong and may also be of varying dimensions. The apertures preferably are evenly distributed across the entire surface of the layer, however layers having only certain regions of the surface having apertures are
35 also envisioned.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Suitable two dimensional porous planar layers of the backsheet may be made of any material known in the art, but are preferably manufactured from commonly available polymeric materials. Suitable materials are for example Goretex™ or Sympatex™ type materials well known in the art for their application in so-called breathable clothing. Other suitable materials include XMP-1001 of Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minnesota, USA and Exxaire XBF-101W, supplied by the Exxon Chemical Company. As used herein the term two dimensional planar layer refers to layers having a depth of less than 1 mm, preferably less than 0.5 mm, wherein the apertures have an average uniform diameter along their length and which do not protrude out of the plane of the layer. The apertured materials for use as a backsheet in the present invention may be produced using any of the methods known in the art such as described in EPO 293 482 and the references therein. In addition the dimensions of the apertures produced by this method may be increased by applying a force across the plane of the backsheet layer (i.e. stretching the layer).

Suitable apertured formed films include films which have discrete apertures which extend beyond the horizontal plane of the garment facing surface of the layer towards the core thereby forming protuberances. The protuberances have an orifice located at its terminating end. Preferably said protuberances are of a funnel shape, similar to those described in the already mentioned US 3,929,135.

Suitable macroscopically expanded films for use herein include films as described in for example in US 4,637,819 and US 4,591,523.

Suitable support layers also include woven and nonwoven layers, most preferably hydrophobic fibrous layers such as hydrophobic nonwoven.

The composite moisture vapour permeable multilayer structures of this embodiment can be particularly advantageous as they allow the possibility of providing a composite wherein the multilayer structure of the present invention may be coated onto the support substrate as each layer with the desired thickness. Typical coating conditions and apparatuses known in the art for the direct multi coating of hot melts can be readily utilised in order to provide the multilayer structure at the desired total thickness (i.e. the sum of the thickness of

WO 02/100639

PCT/US02/17986

each layer constituting the multilayer structure), and , particularly to provide each different layer, which constitutes the multilayer structure, at the desired thickness.

5 A possible method for forming a composite laminate by coating the multilayer structure according to the present invention onto a substrate acting as a support layer is described in PCT application WO 96/25902.

10 At least at the coating temperature, each layer constituting the multilayer structure of the present invention, since it is made from thermoplastic compositions, can exhibit adhesive properties on the supportive substrate in order to form the composite structure such that no additional adhesive is required to achieve a permanent attachment between the multilayer structure and the substrate. In some applications it may be also desirable that the multilayer structure or at least one layer constituting it remains tacky at any temperature. In
15 this case said thermoplastic composition comprised in at least one layer should be formulated so to have the typical characteristics of a pressure sensitive adhesive.

20 The moisture vapour permeable liquid impermeable articles utilising the multilayer structures of the present invention find utility in a number of applications particularly wherein liquid imperviousness and moisture vapour permeability are desirable. More specifically the present invention can be effectively utilised within shape-formed three dimensional moisture vapour permeable liquid impermeable articles such as e.g. hand covering articles
25 comprising finger cots, mitts, mittens and preferably gloves, and also other articles as described above. Preferably a hand covering article made of the moisture vapour permeable, liquid impervious multilayer structure of the present invention should have a moisture vapour transfer rate of at least 500 g/m²24h, more preferably at least 1000 g/m²24h, and most preferably at least
30 1500 g/m²24h, when its thickness is about 100 micrometers.

Example 1

35 A two layered glove structure is made by conventional dip moulding process.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

5 In particular, breathable gloves are made by dipping porcelain glove formers in an organic solution of the selected polymer, or composition. In general, solvent choice, concentration, viscosity, temperature of the solution are chosen accordingly to the thermoplastic compositions and to the desired thickness of gloves as it is known in the art.

10 Material used for the thermoplastic composition comprised in the moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer or external layer which is intended to come in contact with liquid water is:

Component A (pellets): Estane™ 5740x955, having a water absorption according to ASTM D 570-81 of 4%.

15 Materials used for the thermoplastic composition comprised in the moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer or internal layer or core layer which is intended to be protected from contact with liquid water by said first layer are:

20 Component B (pellets): Estane™ 58245 70% by weight
Component C (liquid): Diacetin (plasticiser available from Acordis Fine Chemicals L t d (England)) 30% by weight.
This composition when tested in a film form of a thickness of about 100 micrometers has a water absorption of 65% according to ASTM D570-81.

25 The solvent used for both compositions is stabilized tetrahydrofuran (THF) pure at 99.9% , available from Brenntag A G (Germany).

Product Structure of the example.

30 The moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure consisted of the said first and second layers and this structure constitutes the glove.

35 Process of forming the glove of the example.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Preparation of the solution for the first layer or external layer (VPM2):

Component A in pellet form is added to the solvent tetrahydrofuran (THF) under stirring to have a final concentration of about 4% by weight. This solution will be called VPM2.

Preparation of the solution for the second layer or internal layer or core layer (VPM1):

10 Component B in pellet form was dried for 2 hours at 100 °C prior to use. Then pellets were added to the solvent (THF) under slow stirring (magnetic or mechanic) to have a final concentration of about 10% by weight. For easier solubilization of Component B, high shear mixing should start after all Component B is added and after it swells in the solvent. After complete solubilization of Component B, Liquid Component C was added. Ratio of Component B to Component C in the final solution is 70/30. The solution in THF of Component B plus Component C will be called VPM1. Final concentration in THF of the VPM1 solution is 14.3% by weight.

20 In this example, as well as in the following examples, the ranges of Brookfield viscosities are from about 18 to about 21 centipoise (at 100 rpm and 20°C) for VPM2 and from about 85 to about 92 centipoise (at 20 rpm and 20°C) for VPM1, both measured by a Brookfield Viscometer model DV II, LV Spindle 1, manufactured by Brookfield Engineering Labs Inc. (USA).

25 Procedure:

A conventional dipping unit is provided with two tanks: Tank 1 is filled with the VPM 1 solution; Tank 2 is filled with VPM 2. Both solutions are maintained at a temperature of about 20°C. A typical dipping cycle comprises the following steps:

1. The glove former is fully dipped once in the VPM 2 solution, then it is immediately extracted from VPM 2 at a speed of about 10 mm/s, and it is dried, while spinning, for about 2 minutes.

2. The glove former is fully dipped in the VPM1 solution, then it is

WO 02/100639

PCT/US02/17986

immediately extracted from VPM1 at the same speed as indicated above, and dried, while spinning, for about 2 minutes. This procedure with the VPM 1 solution is repeated three times in order to get the desired thickness of the second layer.

5 After complete drying the glove is gently removed from the former by hand, and turned inside out.

The thus produced glove has the following characteristics:

10 Total glove thickness is about 100 micrometers
First layer thickness (formed from VPM 2 solution) is from about 2 to about 3 micrometers
Second layer thickness (formed from VPM 1 solution) is from about 96 to about
15 97 micrometers
Its Moisture Vapour Transmission Rate (MVTR), using the Mocon Permatran – W 100K apparatus, is about 3600g/m²24h.
Mechanical properties of the structure of the glove are given by the stress at 100% elongation of 3.5 N/inch, and the elongation at break of 900%, both
20 evaluated according the standard test method ASTM D 412.

It should be noted that the thickness of each layer of the multilayer structure of the present invention can be determined, for example, by photomicrograph measurement of cross-sections of the multilayer structure, or with other suitable
25 methods, as it is well known in the art.

The above glove, using the multilayer structure according to the present invention, in confidential tests, was judged as very comfortable and resistant by users. No swelling, i.e. change of dimensions was found when they were in
30 prolonged contact with liquid water, while its enhanced breathability contributed substantially to user comfort during its use as working or kitchen glove.

35 **Example 2**

WO 02/100639

PCT/US02/17986

A moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure was made as described with reference to example 1 except that instead of using Diacetin as plasticiser Triethylcitrate (available from Acordis Fine Chemicals L t d (England)) was used in the same percentage. Therefore this time the VPM1 solution consisted of a solution of Component B and Triethylcitrate in THF at the same concentration of the example 1. In addition this time the core layer formed from the modified VPM1 solution was coated on both sides by a layer formed from the VPM2 solution of the example 1.

In this case, the procedure for obtaining the three-layered glove was:

10

Procedure:

1. The glove former is fully dipped once in the VPM 2 solution, then it is immediately extracted at a speed of about 10mm/s, and it is dried, while spinning, for about 2 minutes.

15

2.The glove former is fully dipped in the modified VPM1 solution, then it is immediately extracted from VPM 1 at the same speed as mentioned above, and is dried, while spinning, for about 2 minutes. This procedure with the VPM 1 solution is repeated three times.

20

3.The glove former is fully dipped in the VPM 2 solution again and it is immediately extracted at the same speed as mentioned above and dried.

After complete drying the glove is gently removed from the former by hand.

25 The water absorption according to ASTM D 570-81 of the core layer is 65%, measured on a film having a thickness of about 100 micrometers.

The glove has the following characteristics measured in the same manner as mentioned with reference to example 1:

30

Total thickness: 100 micrometers

Thickness of the core layer (formed from VPM1 solution): about 96 micrometers

Thickness of each of the two layers formed from the VPM 2 solution: about 2 micrometers

35

WVTR: 3100 g/m²24h

Stress at 100% elongation: 4.5 N/inch

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Elongation at break: 900%

As in the example 1 the above glove performed well for its intended use.

5 **Example 3**

A three-layered glove structure is made according to the dipping procedure illustrated with reference to example 2.

10 This time VPM2 is a solution in THF of Estane™ 58281, while VPM1 is a solution in THF of Estane™ 58245 (35% by weight), plus Estane™ T5410 (35% by weight), plus Diacetin (30% by weight), wherein the percentages refer to the three components, excluding the solvent. The final concentration of the solutions VPM2 and VPM1 are the same as in the example 1.

15 The water absorption according to ASTM D 570-81 of the core layer is 80% measured on a film of a thickness of about 100 micrometers, while the water absorption according to ASTM D 570-81 of the outer layers is 2% measured on the pure polymer in pellets.

20 The glove has the following characteristics measured in the same manner as mentioned with reference to example 1:

Total thickness: 100 micrometers

Thickness of the core layer (formed from VPM1 solution): about 97 micrometers

25 Thickness of each of the two layers formed from the VPM 2 solution: about 1.5 micrometers

WVTR: 3600 g/m²24h

Stress at 100% elongation: 3.6 N/inch

Elongation at break: 930%

30

As in the example 1 the above glove performed well for its intended use.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

Tests and measurements

The complex viscosity η^* is measured using a Rheometer RDA-II available from Rheometrics Co.

5

Water absorption

The determination of the relative rate of water absorption by pure thermoplastic polymers or thermoplastic compositions was conducted according to the standard Test Method ASTM D 570-81. It should be noted that when the determination of water absorption was made for materials in pellet form (typically pure polymers), pellets having a diameter ranging from 3 to 5 mm were tested, while, when the measure of water absorption was made for materials in film form (typically thermoplastic compositions), pieces having an approximately square shape with a dimension ranging from 3 to 4mm were cut from a film of the selected thickness and tested.

10

15

For all tests a 24 hours immersion in distilled water at 23 °C was chosen and the percentage of water absorbed in accordance with the ASTM D 570-81 standard was reported.

20

Moisture Vapour Transmission Rate (MVTR)

The Moisture Vapour Transmission Rate (MVTR) of all tested samples was measured at a temperature of 38 °C using a Mocon Permatran — W 100K apparatus manufactured by Mocon Inc. — Minneapolis (USA) and following the procedure described in the apparatus manual. The values are expressed in g/m²24h. It should be noted that any value of MVTR, pertaining to the structures and to the related articles of the present invention, is intended to be measured in the same manner by said apparatus.

25

30

Thickness of the multilayer structures

Total thickness (expressed in micrometers) of the multilayer structures was measured using a low pressure Mitutoyo dial caliper model n. 7301, available from Mitutoyo Corporation (Japan) and its International Affiliated.

35

WO 02/100639

PCT/US02/17986

CLAIMS

- 5 1. A moisture vapour permeable, liquid impermeable, multilayer structure, comprising at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer and at least a moisture vapour permeable, liquid impermeable second layer, said second layer comprising:
- 10 a thermoplastic polymer or mixture of polymers selected from the group consisting of polyurethanes, poly-ether-amides block copolymers, polyethylene-acrylic acid copolymers, polyethylene oxide and its copolymers, poly lactide and copolymers, polyamides, polyesters, co-polyesters, polyester block copolymers,
- 15 sulfonated polyesters, poly-ether-ester block copolymers, poly-ether-ester-amide block copolymers, polyacrylates, polyacrylic acids and derivatives, ionomers, polyethylene-vinyl acetate with a vinyl acetate content of at least 28 weight %, polyvinyl alcohol and its copolymers, polyvinyl ethers and their copolymers, poly-2-ethyl-oxazoline and derivatives, polyvinyl pyrrolidone and its copolymers,
- 20 thermoplastic cellulose derivatives, and mixtures thereof, wherein said second layer further comprises a suitable compatible hydrophilic plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers selected from the group consisting of acids, esters, amides, alcohols, polyalcohols, or mixtures thereof,
- 25 characterised in that said first layer has a water absorption lower than the water absorption of said second layer, said water absorptions both measured according to the test method ASTM D 570-81.
- 30 2. A moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure, according to claim 1 characterised in that said moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer comprises a thermoplastic polymer or mixture of polymers selected from the group consisting of polyurethanes, poly-ether-amides block copolymers, polyethylene-acrylic acid copolymers, polyethylene oxide and
- 35 its copolymers, poly lactide and copolymers, polyamides, polyesters, co-polyesters, polyester block copolymers, sulfonated polyesters, poly-ether-ester

WO 02/100639

PCT/US02/17986

block copolymers, poly-ether-ester-amide block copolymers, polyacrylates, polyacrylic acids and derivatives, ionomers, polyethylene-vinyl acetate, polyvinyl alcohol and its copolymers, polyvinyl ethers and their copolymers, poly-2-ethyl-oxazoline and derivatives, polyvinyl pyrrolidone and its copolymers, thermoplastic cellulose derivatives, and mixtures thereof.

3. A moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure, according to claim 2 wherein said moisture vapour permeable, liquid impermeable first layer further comprises a suitable compatible hydrophilic plasticiser or blend of hydrophilic plasticisers selected from the group consisting of acids, esters, amides, alcohols, polyalcohols, or mixtures thereof, characterised in that said suitable compatible hydrophilic plasticiser or said blend of hydrophilic plasticisers are in an amount not more than 50% by weight, preferably not more than 10% by weight, more preferably 0% by weight.

4. A moisture vapour permeable, liquid impermeable multilayer structure according to any preceding claims wherein said first layer has a water absorption according to ASTM D 570-81 of less than 10%, preferably of less than 5%, and more preferably of less than 2%, and said second layer has a water absorption according to ASTM D 570-81 of at least 30%, preferably of least 40%, and more preferably of at least 50%.

5. A multilayer structure according to any preceding claims having a water vapour transmission rate (WVTR) of at least 500 g/m²24h, preferably of at least 1000 g/m²24h, more preferably of at least 1500 g/m²24h.

6. A moisture vapour permeable, liquid impermeable article wherein said article comprises a multilayer structure according to any preceding claim, wherein preferably said at least first layer constitutes the outermost layer of said structure in said article.

WO 02/100639

PCT/US02/17986

7. A moisture vapour permeable, liquid impermeable article according to claim 6 wherein said article is a shape-formed, three dimensional article.
8. A moisture vapour permeable, liquid impermeable article according to claim 5 6 or to claim 7 wherein said article is made of said multilayer structure and wherein said at least first layer of said multilayer structure constitutes the external layer of said article.
9. A moisture vapour permeable, liquid impermeable article according to claim 8, 10 wherein said article is a hand covering article.
10. A moisture vapour permeable, liquid impermeable article according to claim 9, wherein said article is a glove.
11. A glove according to claim 10 wherein the total thickness of said multilayer 15 structure is from about 10 to about 1000 micrometers, preferably from about 20 to about 400 micrometers, and more preferably from about 40 to about 200 micrometers.
12. A glove according to claim 11 wherein the thickness of said at least first layer 20 of said multilayer structure is not more than 10% of said total thickness, preferably not more than 5% of said total thickness, and more preferably not more than 3% of said total thickness.
13. A glove according to claim 12 having a water vapour transmission rate 25 (WVTR) of at least 500 g/m²24h, preferably of at least 1000 g/m²24h, more preferably of at least 1500 g/m²24h.

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/17986
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B 08 A41D19/00 A61L15/22 A61L15/42		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B A41D A61B A47L A63B A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 64237 A (PALUMBO GIANFRANCO ;CORZANI ITALO (IT); PROCTER & GAMBLE (US)) 16 December 1999 (1999-12-16) claims 1-5,7-10 page 8, line 20 - line 30 example 1	1,2,5-9
X	EP 0 539 604 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 5 May 1993 (1993-05-05) claims 1,4-8 example 20 table 2	1-3
A	US 5 950 264 A (WYNER DANIEL M ET AL) 14 September 1999 (1999-09-14) claim 1	1
--- -/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 October 2002		Date of mailing of the international search report 29/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No
PCT/US 02/17986

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 10669 A (GORE W L & ASS UK ;BRAMHAM ERIC (GB); FRODSHAM DAVID STEPHEN (GB);) 19 March 1998 (1998-03-19) claim 1 -----	1
A	US 5 840 812 A (SCHULTZE DIRK) 24 November 1998 (1998-11-24) claim 1 column I, line 18 - line 24 -----	1
A	WO 99 64499 A (PALUMBO GIANFRANCO ;CORZANI ITALO (IT); PROCTER & GAMBLE (US)) 16 December 1999 (1999-12-16) cited in the application claim 1 -----	1
A	WO 95 23696 A (GRACE W R & CO) 8 September 1995 (1995-09-08) claim 1 -----	1
A	WO 99 64078 A (PALUMBO GIANFRANCO ;CORZANI ITALO (IT); PROCTER & GAMBLE (US)) 16 December 1999 (1999-12-16) cited in the application claim 1 -----	1
A	US 5 827 252 A (REMMERS PETER ET AL) 27 October 1998 (1998-10-27) claim 1 -----	1
E	WO 01 41601 A (CORZANI ITALO ;RUSSO ELISABETTA (IT); PROCTER & GAMBLE (US)) 14 June 2001 (2001-06-14) example 1 claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No.	
Information on patent family members				PCT/US 02/17986	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 9964237 A	16-12-1999	EP 0963837 A1	15-12-1999		
		AU 3842099 A	30-12-1999		
		CA 2332913 A1	16-12-1999		
		EP 1085979 A1	28-03-2001		
		WO 9964237 A1	16-12-1999		
EP 0539604 A	05-05-1993	JP 3108462 B2	13-11-2000		
		JP 4337342 A	25-11-1992		
		JP 3108472 B2	13-11-2000		
		JP 5009334 A	19-01-1993		
		JP 3133415 B2	05-02-2001		
		JP 5051483 A	02-03-1993		
		JP 5092507 A	16-04-1993		
		JP 3086304 B2	11-09-2000		
		JP 5093092 A	16-04-1993		
		DE 69220883 D1	21-08-1997		
		DE 69220883 T2	20-11-1997		
		EP 0539604 A1	05-05-1993		
		US 5384187 A	24-01-1995		
		WO 9220739 A1	26-11-1992		
US 5950264 A	14-09-1999	AT 218828 T	15-06-2002		
		AU 2094595 A	18-09-1995		
		CA 2184625 A1	08-09-1995		
		DE 69527048 D1	18-07-2002		
		EP 0748178 A1	18-12-1996		
		JP 9509859 T	07-10-1997		
		WO 9523541 A1	08-09-1995		
WO 9810669 A	19-03-1998	AT 209866 T	15-12-2001		
		AU 4214997 A	02-04-1998		
		DE 19782215 T0	25-11-1999		
		DE 29723798 U1	24-06-1999		
		DE 69708889 D1	17-01-2002		
		DE 69708889 T2	22-08-2002		
		EP 0924999 A1	30-06-1999		
		ES 2167790 T3	16-05-2002		
		WO 9810669 A1	19-03-1998		
		GB 2317102 A ,B	18-03-1998		
		HK 1006919 A1	15-12-2000		
US 5840812 A	24-11-1998	DE 4442380 A1	30-05-1996		
		AT 201708 T	15-06-2001		
		CA 2163722 A1	30-05-1996		
		DE 59509303 D1	05-07-2001		
		EP 0714950 A2	05-06-1996		
WO 9964499 A	16-12-1999	ES 2158030 T3	01-09-2001		
		EP 0964026 A1	15-12-1999		
		AU 3842299 A	30-12-1999		
		AU 4338199 A	30-12-1999		
		BR 9911105 A	06-03-2001		
		CA 2332917 A1	16-12-1999		
		CA 2332980 A1	16-12-1999		
		CN 1305508 T	25-07-2001		
		EP 1086171 A1	28-03-2001		
		EP 1086165 A1	28-03-2001		
		WO 9964505 A1	16-12-1999		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 02/17986

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9964499	A	JP 2002517586 T WO 9964499 A1	18-06-2002 16-12-1999
WO 9523696	A	US 5532053 A BR 9506947 A CA 2143543 A1 EP 0748282 A1 WO 9523696 A1	02-07-1996 09-09-1997 02-09-1995 18-12-1996 08-09-1995
WO 9964078	A	EP 0963760 A1 AU 750997 B2 AU 3842599 A AU 4338299 A BR 9911122 A CA 2332982 A1 CA 2333714 A1 CN 1305389 T EP 1085911 A1 EP 1144017 A2 WO 9964077 A1 WO 9964078 A2	15-12-1999 08-08-2002 30-12-1999 30-12-1999 20-02-2001 16-12-1999 16-12-1999 25-07-2001 28-03-2001 17-10-2001 16-12-1999 16-12-1999
US 5827252	A	AU 719463 B2 AU 1217599 A AU 706113 B2 AU 4785496 A BR 9607429 A CA 2213205 A1 CN 1176589 A WO 9625902 A1 EP 0814736 A1 EP 0901781 A2 EP 0947185 A2 JP 11507290 T US 6120887 A	11-05-2000 15-04-1999 10-06-1999 11-09-1996 26-05-1998 29-08-1996 18-03-1998 29-08-1996 07-01-1998 17-03-1999 06-10-1999 29-06-1999 19-09-2000
WO 0141601	A	EP 1106114 A1 AU 2255601 A WO 0141601 A1	13-06-2001 18-06-2001 14-06-2001

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,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,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,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マニユエル マリアーニ

イタリア アイ - 4 0 0 6 7 ピアノーロ ヴィア モンテカルボ 2 7 / 4

Fターム(参考) 3B033 AA27 AB04 AB20 AC01

4F100 AJ04B AK02A AK02B AK04A AK04B AK21A AK21B AK22A AK22B AK25A
AK25B AK41A AK41B AK46A AK46B AK51A AK51B AK54A AK54B AK68A
AK68B AK70A AK70B AL01A AL01B AL02A AL02B AL05B AL07A AL07B
AT00C AT00D AT00E BA02 BA03 BA04 BA05 BA10A BA10B BA10C
BA10D BA10E BA25 CA23B EJ82 EJ822 GB15 GB72 JB04B JB16B
JD04 JD04A JD04B JD05 JD05A JD05B YY00A