

(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2010-534275

(P2010-534275A)

(43) 公表日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(51) Int.Cl.

C08G 18/12

(2006.01)

F 1

C08G 18/12

テーマコード(参考)

4 J O 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2010-518298 (P2010-518298)
(86) (22) 出願日	平成20年7月17日 (2008.7.17)
(85) 翻訳文提出日	平成22年1月20日 (2010.1.20)
(86) 國際出願番号	PCT/US2008/070255
(87) 國際公開番号	W02009/014973
(87) 國際公開日	平成21年1月29日 (2009.1.29)
(31) 優先権主張番号	11/780,819
(32) 優先日	平成19年7月20日 (2007.7.20)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	309028329 インビスタ テクノロジーズ エス エイ アール エル スイス・9000サンガレン・ペスタロツ ツイシュトラーセ2・ツアイクニーデルラ ススングサンガレン
(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(72) 発明者	コベリ、カーメン・エイ アメリカ合衆国ペンシルベニア州1931 7チャズフォード・センチュリーレーン2 302

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水性ポリウレタン尿素組成物含有分散体およびフィルム

## (57) 【要約】

ポリウレタン尿素の水性分散体を含有するポリウレタン尿素組成物を包含させる。この分散体の調製は溶媒を用いるか或は全く溶媒を添加しないで実施可能である。この分散体を乾式方法で流延することでフィルムおよび他の成形品を生じさせることができ、それらに場合により紙、布または衣類を包含する基質を含有させてもよい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリウレタン尿素の水性分散体を含有して成る組成物であって、前記分散体が、  
 (a) ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびこれらの組み合わせから選択される数平均分子量が600から4000の少なくとも1種のポリオール、  
 (b) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよびこれらの組み合わせから成る群より選択される一員を含有して成るポリイソシアネート、  
 (c) (i) ポリイソシアネートと反応し得るヒドロキシ基および(ii) 中和時に塩を形成する能力を有しあつ前記ポリイソシアネートと反応する能力を持たない少なくとも1種のカルボン酸基を含有して成る少なくとも1種のジオール化合物、  
 (d) 中和剤、  
 (e) 鎖延長剤、  
 (f) 少なくとも1種の単官能アルコールを含有して成るイソシアネート基用ブロッキング剤、  
 の反応生成物である重合体、および  
 少なくとも1種の表面活性剤、  
 を含有して成る組成物。

## 【請求項 2】

前記分散体に溶媒が実質的に添加されていない請求項1記載の組成物。 20

## 【請求項 3】

前記ポリオールが示す数平均分子量が600から3500である請求項1記載の組成物。  
 。 30

## 【請求項 4】

前記単官能アルコールが炭素数が1から18の脂肪族および脂環式第一級および第二級アルコール、フェノール、置換フェノール、分子量が750未満のエトキシリ化アルキルフェノールおよびエトキシリ化脂肪アルコール、ヒドロキシアミン、ヒドロキシメチルおよびヒドロキシエチルで置換されている第三級アミン、ヒドロキシメチルおよびヒドロキシエチルで置換されている複素環式化合物およびこれらの組み合わせから成る群より選択される少なくとも一員を含有して成る請求項1記載の組成物。 30

## 【請求項 5】

前記単官能アルコールがフルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、N-(2-ヒドロキシエチル)スクシニミド、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、メタノール、エタノール、ブタノール、ネオペンチルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサンメタノール、ベンジルアルコール、オクタノール、オクタデカノール、N,N-ジエチルヒドロキシリアミン、2-(ジエチルアミノ)エタノール、2-ジメチルアミノエタノールおよび4-ピペリジンエタノールおよびこれらの組み合わせから成る群より選択される少なくとも一員を含有して成る請求項1記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記ポリオールが数平均分子量が1400から2400のポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールを含有して成る請求項1記載の組成物。 40

## 【請求項 7】

前記鎖延長剤が水、ジアミン系鎖延長剤およびこれらの組み合わせから選択される請求項1記載の組成物。

## 【請求項 8】

前記ポリイソシアネートが4,4'-と2,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)異性体の混合物を4,4'-MDIと2,4'-MDI異性体の比率が65:35から35:65の範囲であるように含有して成る請求項1記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記ジオールが2,2-ジメチロプロピオン酸(DMPA)、2,2-ジメチロブタン 50

酸、2,2-ジメチロ吉草酸およびこれらの組み合わせから成る群より選択される請求項1記載の組成物。

**【請求項10】**

前記分散体が重量平均分子量が約40,000から約250,000のポリウレタン尿素重合体を含有して成る請求項1記載の組成物。

**【請求項11】**

前記分散体が重量平均分子量が約40,000から約150,000のポリウレタン尿素重合体を含有して成る請求項1記載の組成物。

**【請求項12】**

前記中和剤が第三級アミンおよびアルカリ金属の水酸化物から成る群より選択される少なくとも一員を含有して成りかつ前記少なくとも1種のプロッキング剤がN,N-ジエチルアミン、N-エチル-N-プロピルアミン、N,N-ジイソプロピルアミン、N-t-ブチル-N-メチルアミン、N-t-ブチル-N-ベンジルアミン、N,N-ジシクロヘキシリルアミン、N-エチル-N-イソプロピルアミン、N-t-ブチル-N-イソプロピルアミン、N-イソプロピル-N-シクロヘキシリルアミン、N-エチル-N-シクロヘキシリルアミン、N,N-ジエタノールアミンおよび2,2,6,6-テトラメチルピペリジンから成る群より選択される請求項1記載の組成物。 10

**【請求項13】**

前記表面活性剤がドデシル硫酸ナトリウム、ナトリウムジオクチルスルホスクシネット、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エトキシリ化アルキルフェノール、臭化ラウリルピリジニウム、エトキシリ化脂肪アルコール、ポリエーテルホスフェート、磷酸エステル、修飾アルコール-エトキシレートおよびこれらの組み合わせから成る群より選択される少なくとも一員を含有して成る請求項1記載の組成物。 20

**【請求項14】**

ポリウレタン尿素の水性分散体を含有して成る組成物であって、前記分散体がプレポリマー組成物、中和剤および鎖延長剤を含有して成る組成物の反応生成物である重合体を含有して成り、かつ前記プレポリマー組成物がポリオール、ポリイソシアネート、ジオールおよびプロッキング剤を含有して成る組成物の反応生成物である組成物。 30

**【請求項15】**

前記ポリオールがポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびこれらの組み合わせから選択されかつ前記ポリオールが示す数平均分子量が600から4000である請求項14記載の組成物。 30

**【請求項16】**

前記ポリオールがポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびこれらの組み合わせから選択されかつ前記ポリオールが示す数平均分子量が600から3500である請求項14記載の組成物。 30

**【請求項17】**

前記ポリイソシアネートが芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよびこれらの組み合わせから成る群より選択される一員を含有して成る請求項14記載の組成物。 40

**【請求項18】**

前記ジオール化合物が(i)ポリイソシアネートと反応し得るヒドロキシ基および(ii)中和時に塩を形成する能力を有しかつ前記ポリイソシアネートと反応する能力を持たない少なくとも1種のカルボン酸基を含有して成る請求項14記載の組成物。

**【請求項19】**

前記イソシアネート基用プロッキング剤が少なくとも1種の単官能アルコールを含有して成る請求項14記載の組成物。

**【請求項20】**

落球方法を用いて40で測定した時に前記プレポリマー組成物が500から6,000ポイズの体積粘度を示す請求項14記載の組成物。 50

**【請求項 2 1】**

前記プレポリマー組成物が溶媒の添加無しに調製された組成物である請求項 1 4 記載の組成物。

**【請求項 2 2】**

ポリウレタン尿素の水性分散体を製造する方法であって、  
( a ) ( i ) ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびこれらの組み合わせから選択した数平均分子量が 600 から 4000 の少なくとも 1 種のポリオール、

( ii ) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよびこれらの組み合わせから成る群より選択した一員を含有して成るポリイソシアネート、

( iii ) ( i ) ポリイソシアネートと反応し得るヒドロキシ基および ( ii ) 中和時に塩を形成する能力を有しつつ前記ポリイソシアネートと反応する能力を持たない少なくとも 1 種のカルボン酸基を含有して成る少なくとも 1 種のジオール化合物、の反応生成物を含有して成るプレポリマー組成物を調製し、

( b ) 前記プレポリマーを中和剤と界面活性剤を含有して成る水性組成物に入れて分散させ、

( c ) 前記プレポリマーの鎖延長を起こさせることで重量平均分子量が約 40,000 から約 250,000 のポリウレタン尿素重合体が入っているポリウレタン尿素分散体を生じさせ、そして

( d ) イソシアネート基用ブロッキング剤を用いて前記重合体の分子量を調節する、ことを含んで成る方法。

**【請求項 2 3】**

前記分子量の調節が前記重量平均分子量の調節および前記重合体の分子量分布の調節を包含する請求項 2 2 記載の方法。

**【請求項 2 4】**

前記ブロッキング剤を単官能アルコール、単官能アミンおよびこれらの組み合わせから選択する請求項 2 2 記載の方法。

**【請求項 2 5】**

前記ブロッキング剤を前記プレポリマー組成物、前記水性組成物または両方に添加する請求項 2 2 記載の方法。

**【請求項 2 6】**

前記ブロッキング剤が少なくとも 1 種の単官能アルコールでありそして前記ブロッキング剤を前記プレポリマー組成物に ( a ) 前記プレポリマー生成前、( b ) 前記プレポリマー生成後、( c ) 前記プレポリマー生成中およびこれらの組み合わせから選択した時間点で添加する請求項 2 2 記載の方法。

**【請求項 2 7】**

ポリウレタン尿素の水性分散体および基質を含有して成る組成物であって、前記分散体が、

( a ) ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびこれらの組み合わせから選択される数平均分子量が 600 から 4000 の少なくとも 1 種のポリオール、

( b ) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよびこれらの組み合わせから成る群より選択される一員を含有して成るポリイソシアネート、

( c ) ( i ) ポリイソシアネートと反応し得るヒドロキシ基および ( ii ) 中和時に塩を形成する能力を有しつつ前記ポリイソシアネートと反応する能力を持たない少なくとも 1 種のカルボン酸基を含有して成る少なくとも 1 種のジオール化合物、

( d ) 中和剤、

( e ) 鎖延長剤、

( f ) 少なくとも 1 種の単官能アルコールを含有して成るイソシアネート基用ブロッキング剤、

10

20

30

40

50

の反応生成物である重合体、および少なくとも1種の表面活性剤、を含有して成る組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2005年2月11日付けで出願した米国特許出願番号11/056,067（これは現在では米国特許第7,240,371号である）の一部継続出願である2005年10月19日付けで出願した米国特許出願番号11/253,927の一部継続出願である2005年12月13日付けで出願した米国特許出願番号11/300,229の一部継続出願である2006年2月10日付けで出願した米国特許出願番号11/351,967の一部継続出願である2007年5月8日付けで出願した米国特許出願番号11/745,668（これらは全部引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）の一部継続出願である。10

【0002】

本発明は、ポリウレタン尿素組成物、例えば水性分散体、フィルムおよび他の成形品などに関する。具体的には、本発明は、イソシアネート末端基が場合によりブロックされていてもよい完全生成（fully formed）ポリウレタン尿素を含有して成る安定な水性分散体に関し、この分散体は場合により場合により無溶媒であってもよい。プレポリマー混合工程を用いてそのような分散体を生じさせることができる。20

【背景技術】

【0003】

ポリウレタン（ポリウレタン尿素を包含）は、織布を包含するいろいろな基質用の接着剤として用いられ得る。そのようなポリウレタンは典型的に完全生成の非反応性重合体または反応性イソシアネート末端プレポリマーのいずれかである。そのような反応性ポリウレタンである接着剤は、しばしば、充分な接着強度を生じるに長期の硬化時間を要し、そのことが製造工程における欠点になり得る。加うるに、ポリウレタンのイソシアネート基は水分に敏感であることが知られており、それによって、そのようなポリウレタンが組み込まれた製品の貯蔵安定性が制限されかつ保管寿命も短い。30

【0004】

典型的には、そのような重合体を完全に生成させた時点で、それらを溶媒に溶解（溶媒含有）させるか、水に分散（水性）させるか、或はそれらは熱可塑性固体状材料として処理される（ホットメルト）。注目すべきは、溶媒が基になった接着剤は、揮発性有機化合物（VOC）および有害な空気汚染物（HAP）排出量を減少させる目的で健康および環境規制が今までより厳しくなることに直面している。従って、溶媒が基になった通常の製品の代替品が将来必要になり得る。30

【0005】

ホットメルト接着剤は環境的に安全でありかつフィルムとして容易に付着可能であるが、一般に、引き伸ばしサイクルを繰り返し受けた時の永久歪み（set）の度合が高くかつ回復の度合も劣る。従って、ホットメルト接着剤の性能懸念を克服する接着剤が求められている。そのような接着剤は、好ましくは、また、通常の熱可塑性ポリウレタンおよびホットメルト接着剤と比べた時に布に他の利点、例えば柔軟性、形状保持および空気透過性などを与えるものであろう。40

【発明の概要】

【0006】

いくつかの態様では、ポリウレタン尿素の水性分散体を含有する組成物を提供する。この分散体は、

（a）ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびこれらの組み合わせから選択される数平均分子量が600から4000の少なくとも1種のポリオール、50

（b）芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよ

びこれらの組み合わせから成る群より選択される一員を含有して成るポリイソシアネート、  
 (c) (i) ポリイソシアネートと反応し得るヒドロキシ基および(ii) 中和時に塩を形成する能力を有しかつ前記ポリイソシアネートと反応する能力を持たない少なくとも1種のカルボン酸基を含有して成る少なくとも1種のジオール化合物、  
 (d) 中和剤、  
 (e) 鎖延長剤、  
 (f) 少なくとも1種の単官能アルコールを含有して成るイソシアネート基用ブロックィング剤、  
 の反応生成物である重合体、および  
 少なくとも1種の表面活性剤、  
 を含有する。

10

## 【0007】

さらなる態様における組成物は、ポリウレタン尿素の水性分散体を含有する組成物である。この分散体は、プレポリマー組成物、中和剤および鎖延長剤を含有して成る組成物の反応生成物である重合体を含有し、かつ前記プレポリマー組成物は、ポリオール、ポリイソシアネート、ジオールおよびブロッキング剤を含有して成る組成物の反応生成物である。

## 【0008】

また、ポリウレタン尿素の水性分散体を製造する方法も提供する。この方法は、(a) (i) ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびこれらの組み合わせから選択した数平均分子量が600から4000の少なくとも1種のポリオール、

20

(ii) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよびこれらの組み合わせから成る群より選択した一員を含有して成るポリイソシアネート、

(iii) (i) ポリイソシアネートと反応し得るヒドロキシ基および(ii) 中和時に塩を形成する能力を有しかつ前記ポリイソシアネートと反応する能力を持たない少なくとも1種のカルボン酸基を含有する少なくとも1種のジオール化合物、の反応生成物を含有するプレポリマー組成物を調製し、

(b) 前記プレポリマーを中和剤と表面活性剤を含有する水性組成物に入れて分散させ、(c) 前記プレポリマーの鎖延長を起こさせることで重量平均分子量が約40,000から約250,000のポリウレタン尿素重合体が入っているポリウレタン尿素分散体を生じさせ、そして

30

(d) イソシアネート基用ブロッキング剤を用いて前記重合体の分子量を調節する、ことを包含する。

## 【0009】

別の態様における製品は、本明細書に開示する分散体から生じさせたフィルムまたは他の成形品である。そのようなフィルムの調製は前記分散体を流延した後に乾燥することで実施可能である。そのようなフィルムが基質の上を覆うようにするか或はそれと接触するようにしてもよい。

40

## 【0010】

さらなる態様における方法は、ポリウレタン尿素の水性分散体を製造する方法である。約500ガロン以上、約1000ガロン以上のバッチを包含する商業的規模で安定な分散体を製造することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

## 発明の詳細な説明

本発明の範囲内に入る水性ポリウレタン分散体を特定のウレタンプレポリマーから生じさせるが、それもまたいくつかの態様の一面を構成する。

## 【0012】

50

いくつかの態様において、ポリウレタン尿素分散体を製造するためのセグメント化ポリウレタン尿素は、a) 数平均分子量が500から5000(例えば約600から4000、600から3500など)の、これらに限定するものでないが、ポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、ポリブタジエングリコールまたはこれらの水素添加重合体およびヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンを包含するポリオールもしくはポリオール共重合体もしくはポリオール混合物、b) ジイソシアネート、例えば脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートを包含するポリイソシアネート、およびc)(i) ポリイソシアネートと反応し得るヒドロキシ基および(ii) 中和時に塩を形成する能力を有しかつ前記ポリイソシアネートと反応する能力を持たない少なくとも1種のカルボン酸基を含有するジオール化合物、d) 鎮延長剤、例えば水または脂肪族ジアミン系鎮延長剤または脂肪族ジアミン系鎮延長剤と炭素原子数が2から13の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミンから選択される1種以上のジアミンの組み合わせまたはアミノ末端重合体を包含するジアミン系鎮延長剤、およびe) 場合によりブロッキング剤または連鎖停止剤としての第一級もしくは第二級モノアルコールもしくはモノアミン、および場合により第一級もしくは第二級アミン基を少なくとも3個有する有機化合物もしくは重合体を含有する。

10

## 【0013】

キャップドグリコールとしても知られるいくつかの態様のウレタンプレポリマーは一般にポリオールとポリイソシアネートと、当該プレポリマーを水に入れて分散させかつ鎖を延長させる前の中和時に塩を形成し得る化合物の反応生成物であるとして概念化され得る。そのようなプレポリマーの製造は典型的に、当該プレポリマー組成物の粘度を下げるに有用であり得る溶媒の有り無しで、1段階以上で実施可能である。

20

## 【0014】

その分散工程は、当該プレポリマーが当該分散体の中に残る低揮発性溶媒(例えばNMP)に溶解するか、後で除去可能な揮発性溶媒、例えばアセトンまたはメチルエチルケトン(MEK)などに溶解するか或は全く溶媒無しに水の中に分散するかに応じて、実施時にそれぞれ溶媒工程、アセトン工程またはプレポリマー混合工程として分類分け可能である。そのようなプレポリマー混合工程は環境および経済的に利点を有しかつ水性分散体を溶媒を実質的に全く添加することなく生じさせようとする時に使用可能である。

30

## 【0015】

そのようなプレポリマー混合工程では、そのプレポリマーの粘度が溶媒による希釈の有り無しで水の中に移送されて分散するに充分なほど低いことが重要である。1つの態様は、そのようなプレポリマーから生じさせたポリウレタン尿素分散体に関し、それは前記粘度要求に合致しかつプレポリマー中にも分散体中にも有機溶媒が全く入っていない。本発明に従うプレポリマーは、ポリオールとジイソシアネートとジオール化合物の反応生成物である。

## 【0016】

いくつかの態様は、通常の技術で基質を被覆する目的、基質と結合させる目的および基質に積層させる目的で接着剤として処理可能でありかつ直接塗布可能(即ち、追加的接着剤材料を全く必要無しに)である無溶媒の安定な水性ポリウレタン分散体である。揮発性有機材料を本質的に放出せず、製造時の硬化時間が許容される時間でありかつ完成品および実際の用途で良好な接着強度、耐熱性および引き伸ばし/回復特性を示す水性ポリウレタン分散体を生じさせることができる。

40

## 【0017】

追加的態様における製品は、本水性ポリウレタン尿素分散体を用いて例えば前記分散体を流延して乾燥させることなどで調製可能な成形品、例えばフィルムなどである。その接着性であるか或は接着性でなくてもよいフィルムで剥離紙を被覆してもよいか或はそれを織布を包含する基質に直接付着させることで結合および積層を起こさせててもよい。基質と接着性フィルムに熱および/または圧力をかけることで接着を活性化させることができ、その活性化の滞留時間は1分未満、例えば約15秒から約60秒間である。そのようにし

50

て接着させた製品は良好な引き伸ばし / 回復特性を有しあつ通常の着用および洗浄サイクル中に耐え得ると期待する。

【0018】

本明細書で用いる如き用語「多孔質」は、当該基質の表面または厚みの中または厚みを貫くいずれかの地点に空隙または穴を含有する基質または本発明の製品を接触させることができるものいずれかを指す。

【0019】

本明細書で用いる如き用語「プレス」または「プレスされた」は、ある製品が実質的に平らな構造物をもたらすように熱および / または圧力を受けたことを指す。

【0020】

本明細書で用いる如き用語「発泡体」は、布構造物で用いることができる適切な発泡体のいずれか、例えばポリウレタンフォームなどを指す。

【0021】

本明細書で用いる如き用語「分散体」は、分散相が細く分離された粒子で構成されておりかつ連続相が液体、固体または気体であってもよい系を指す。

【0022】

本明細書で用いる如き用語「水性ポリウレタン分散体」は、水性媒体、例えば脱イオン水を包含する水の中に分散している少なくともポリウレタンもしくはポリウレタン尿素重合体もしくはプレポリマー（例えば本明細書に記述するポリウレタンプレポリマー）を含有しあつ場合により溶媒を含有していてもよい組成物を指す。

【0023】

本明細書で用いる如き用語「溶媒」は、特に明記しない限り、非水性媒体を指し、そのような非水性媒体には有機溶媒が含まれ、それには揮発性有機溶媒（例えばアセトン）およびいくらか低揮発性の有機溶媒（例えばN - メチルピロリドン（NMP））が含まれる。

【0024】

本明細書で用いる如き用語「無溶媒」または「無溶媒系」は、当該組成物または分散している成分の大半が溶媒の中に溶解も分散もしていない組成物もしくは分散体を指す。

【0025】

本明細書で用いる如き用語「成形品（shaped article）」は、ポリウレタン尿素組成物のいろいろな態様の中のいずれかを指し得、それにはフィルム、テープ、点状物（dots）、ウエブ、ひも（strips）、ビードおよび発泡体が含まれる。フィルムはいすれかの形状のシート材料を記述するものであり得る。テープは狭い片形態のフィルムを記述するものであり得、それには約0.5cmから約3cmの狭い片が含まれる。フィルムはテープの形態であってもよい。本明細書で用いる如き用語「成形品」は、水性ポリウレタン分散体（例えば本明細書に記述するポリウレタンプレポリマーが入っている水性ポリウレタン分散体）を含有していて基質または剥離紙に直接適用可能な層を指し、これは接着の目的で使用可能でありそして / または硬質もしくは弾性製品の製造で使用可能である。

【0026】

本明細書で用いる如き用語「製品」は、分散体もしくは成形品と基質、例えば織布および剥離紙などを含有して成る製品を指し、それは本明細書に記述する如き分散体の適用物または成形品であることが理由で、ある程度ではあるが少なくとも1種の弾性を示し得るか或は示さない可能性もある。そのような製品の形態は適切な如何なる形態であってもよく、例えば一次元、二次元および / または三次元であってもよい。

【0027】

本明細書で用いる如き用語「布」は、これに編み、織りもしくは不織材料のいすれも包含されることを意味する。編布は横編み、丸編み、縦編み、ナローエラスティック（narrow elastic）またはレースであってもよい。織布は如何なる構造の布であってもよく、例えば朱子織り、あや織り、平織り、オックスフォード織り、バスケット織

10

20

30

40

50

りまたはナローエラスティックなどであってもよい。不織材料は、メルトプローン、スパンボンデッド、ウェットレイド、梳いた纖維が基になったステープルウェブなどの中の1つであってもよい。

#### 【0028】

本明細書で用いる如き用語「基質」は、本発明のフィルムまたは分散体を接触させることができる材料のいずれかを指す。ある基質は纖維のように実質的に一次元であるか、平らなシートのように二次元であるか或は三次元製品またはでこぼこしたシートであり得る。平らなシートには例えば織布、紙、ロック製品およびウエブが含まれ得る。三次元製品には例えば革および発泡体が含まれ得る。他の基質には、木、紙、プラスチック、金属および複合体、例えばコンクリート、アスファルト、体育館床材およびプラスチックチップが含まれ得る。

10

#### 【0029】

本明細書で用いる如き用語「ハードヤーン」は、実質的に非弾性のヤーンを指す。

#### 【0030】

本明細書で用いる如き用語「成型(molded)」品は、製品もしくは成形品の形状がかけた熱および/または圧力に反応して変化する結果としてもたらされた製品を指す。

#### 【0031】

本明細書で用いる如き用語「から生じさせた」は、ある物質を別の物から生じさせることを指す。例えば、分散体を乾燥させることでフィルムを生じさせることができる。

20

#### 【0032】

本明細書で用いる如き用語「モジュラス」は、ある品目の単位線形密度もしくは面積当たりにかかる応力(力で表す)の比率を指す。

#### 【0033】

いくつかの態様における製品は、フィルムまたは分散体の形態のポリウレタン尿素組成物の少なくとも1つの層を含有する多層製品である。そのような製品は、少なくとも1種のポリウレタン尿素組成物を含有する層を少なくとも2層有する。そのようなポリウレタン尿素組成物は例えば基質の上に位置するポリウレタン尿素組成物などとして前記層の中の1層を形成していてもよい。そのようなポリウレタン尿素組成物の形態は適切な如何なる形態、例えばフィルムまたは分散体などの形態であってもよい。そのポリウレタン尿素組成物を前記層に隣接させてか或は前記層間に位置させててもよく、それらもまた当該製品に引き伸ばしおよび回復、向上した弾性率、接着性、成型性、形状保持および柔軟性を与える。そのような製品を布および/または衣類に成形してもよい。

30

#### 【0034】

当該製品が1層がフィルムである層を3層以上含有する多層製品を包含する態様において、そのフィルムは2つの布層の間、2つの発泡層の間、布層と発泡層の間、または布層に隣接して位置する発泡層に隣接して位置する中間層であってもよい。また、そのような布/発泡体/フィルムの配置の組み合わせも意図する。例えば、そのような製品は順に布層、発泡層、フィルム層、発泡層および布層を含有していてもよい。その製品は個別の布層を2層、個別の発泡層を2層およびフィルム層を含有する。そのような態様のいずれかでは、そのポリウレタン尿素フィルムをポリウレタン尿素分散体に置き換えてよい。従って、そのような製品はポリウレタン尿素フィルムを1層以上およびポリウレタン尿素分散体層を1層以上含有し得る。

40

#### 【0035】

層を2層以上含有する態様では、本ポリウレタン尿素組成物が外側層を形成するようにしてもよい。本ポリウレタン尿素組成物を外側表面に含有させると数多くの有利な機能がもたらされる。例えば、本ポリウレタン尿素組成物は、本ポリウレタン尿素組成物を含有する製品と外側基質の間のアンカーまたは相対的動きが低下するよう摩擦力が向上した領域を生じさせ得る。このことは、当該製品が皮膚接触面を含有する下着である時に特に有用である(この場合には着用者の皮膚が基質である)。別法として、その基質は、本発明の製品のポリウレタン尿素組成物と接触する外側衣服であってもよい。その基質が着用

50

者の外側衣服でありかつ当該製品が下着として着用される場合、そのような製品は、外側衣服の相対的動きを防止または低下させる。加うるに、外側衣服（例えばドレス）にポリウレタン尿素組成物を含有させることで内側衣服（例えばスリップ）の相対的位置を維持することも可能である。

【0036】

そのように布、発泡体およびポリウレタン尿素組成物の層を選択した後、次に、それらをプレスもしくは成型で接着させることで平らであるか或は形状を有する製品を生じさせることができる。いくつかの態様のプレスおよび成型製品を製造する方法は、圧力および熱を必要に応じて用いることを包含する。例えば、約150から約200または約180から約190（約185を含む）の熱を成型製品が得られるに充分な時間かけてもよい。熱をかける適切な時間には、これらに限定するものでないが、約30秒から約360秒（約45秒から約120秒を含む）が含まれる。公知方法のいずれかを用いて結合を起こさせてもよく、そのような方法には、これらに限定するものでないが、マイクロ波、赤外、伝導、超音波、時間をかけて圧力をかけること（即ち締め付け）およびこれらの組み合わせが含まれる。

10

【0037】

本分散体と布から調製したポリウレタン尿素フィルム自身が多孔質材料であることとポリウレタン尿素フィルムもしくは分散体を含有させた製品に熱と圧力をかけることが理由で、そのようなフィルムまたは分散体はある程度または完全に当該製品の布または発泡体に染み込み得ると認識している。例えば、本ポリウレタン尿素組成物は、取り巻く層からある程度分離した層を形成し得るか或はその取り巻く層1層もしくは2層以上に完全に移行することで、ポリウレタン尿素組成物層を区別することができるほどそれが分離していない一体式製品がもたらされ得る。

20

【0038】

本発明の多層製品が有する1つの用途は、体形成形用衣服、例えばブラジャー（特にカップまたはウイング）および男性用下着である。そのような製品は、心地良さ、体形成形および支持の好ましい特徴を与え得ると同時に更に心地良さ、通気性、空気透過性、水分／蒸気輸送、ウィッキングおよびこれらの組み合わせを与える。本発明のいくつかの態様の製品では、成型もしくは成型品、例えばブラジャー構造物のカップなどのデザインに関して、それらの層に前以て決めておいた形状を持たせてもよくかつそれらを互いに関して前以て決めておいた配向に配列させてもよい。そのような布の層は単独でか或は他の材料と組み合わせて使用可能であり、それらを縫い込むか、糊付けするか或は他の様式で前記布に取り付ける。

30

【0039】

いくつかの態様におけるシステムは、布がもたらす一体型の形状成形能力を持つ体形成形用衣類を構築するためのシステムである。そのような構築システムは、とりわけ、多種多様な衣類構造物、例えば活動着、スポーツウェア、男性用および女性用の肌に直接触れる衣類、例えばブラジャー、下着、パンティー、シェイピング用衣類、レッグウェアおよび靴下、例えばパンティーストッキングなど、既製服、例えばデニムジーンズ、キャミソール、注文仕立てシャツおよびズボンなどで使用可能である。このような構築は形を成し得る体領域のいずれにも適用可能である。そのような布構造物が有する数多くの利点を含めたが、その有用性を衣類に限定するものでなく、また、成形可能もしくは形を成し得る媒体のいずれに関しても適用性を有し、それには、家具用クッション（これらもまた成形可能領域に接触した状態で布が移動しあつある程度の滑りを受ける）が含まれると更に認識している。

40

【0040】

当該製品に追加的支持および他の特徴を加える目的で、本ポリウレタン尿素組成物をそのいろいろな領域に添加してもよい。例えば、フィルムを用いる場合、それを当該製品の領域全体に渡って広げてもよいか或は選択した部分に広げることで異なる利点を得ることも可能である。例えば、ブラジャーのカップ部分にいくつかの態様の層状布を含めても

50

よい。プラジャーのカップの場合、それは支持の目的でカップの下方部分に入れるフィルムの一部、しとやかさの目的でカップの中心部分、成形の目的で側部分または飾りまたは装飾の目的で特定の領域に入るフィルムの一部として用いるに有用であり得る。

#### 【0041】

布の必要性に合致するように多層布に入るフィルムの量を少なくするとまた当該布の空気透過性も向上し得る。本実施例で示すように、本明細書に記述する水性分散体から生じさせたポリウレタン尿素組成物が示す空気透過性は、ポリウレタン尿素溶液から生じさせたそれらに比べて高い。本水性分散体を流延することで生じさせたフィルムもまたBemisから入手可能な市販の熱可塑性ポリウレタン(TPU)フィルムに比べて空気透過性に関してより良好な性能を示す。また、当該フィルムを多孔質に変えるか或は多孔質(即ち「潜在的」通気性)にするか或はフィルムに穴を開けることなどで空気透過性を向上させることも可能である。

#### 【0042】

いくつかの態様の本水性分散体を流延することで生じさせたフィルムが示す別の利点は、このフィルムの触感または触知性に関する利点である。それらは、動きを低下させる所望の摩擦(これは皮膚接触用途にとってさらなる利点である)を維持しながらシリコーンゴムまたは市販のTPUフィルムに比べて柔らかな触感を与える。また、曲げ係数がより低いことでドレープおよび布の手触りがより良好である。

#### 【0043】

本ポリウレタン尿素組成物を衣料で用いると、特に市販の熱可塑性ポリウレタン尿素組成物に比べて追加的利点をもたらす。そのような利点には、形状保持、成形能力、接着性、当該基質の一部分の保持、水分管理および蒸気透過性が含まれる。

#### 【0044】

本ポリウレタン尿素組成物は、目で見た美観であり得る所望機能に応じて他の構造物に添加可能である。本ポリウレタン尿素フィルムもしくは分散体を、ラベルまたはロゴおよびこれらの組み合わせの形態で、あるデザインに成型すべき製品、布または衣類に添加することで飾り、例えば装飾用布およびグリッターなどに接着させてもよい。

#### 【0045】

本ポリウレタン尿素組成物を本明細書に記述する水性分散体を用いてフィルムまたは分散体として付着させる時にそれに望まれる効果に応じて、フィルムの状態の本重合体に持たせる重量平均分子量は約40,000から約250,000(約40,000から約150,000、約100,000から約150,000および約120,000から約140,000を含む)に及んで多様であり得る。

#### 【0046】

いくつかの態様では、本ポリウレタン尿素組成物を接着剤として働かせることで、布もしくは発泡体の2層以上を付着させるか或は布の層を発泡体に付着させることも可能である。それを達成するに適した1つの方法は、適切な方法のいずれかを用いて分散体を層に塗布する方法である。いくつかの態様の本分散体を塗布する方法には、噴霧、軽く触れる(kissing)方法、印刷、はけ塗り、浸漬、パディング(padding)、分注、計量、塗装およびこれらの組み合わせが含まれる。その後に熱および/または圧力をかけてもよい。

#### 【0047】

本発明のいくつかの態様の多層製品に他の接着剤を含有させることも可能である。接着剤の例には、熱硬化性もしくは熱可塑性接着剤、感圧接着剤、ホットメルト接着剤およびこれらの組み合わせが含まれる。そのような接着剤を用いていろいろな層を接着させてもよく、かつそれを布、発泡体またはポリウレタン尿素フィルムもしくは分散体のいずれかに適用させてもよい。その上、本ポリウレタン尿素水性分散体をまた接着剤として用いていくつかの態様に記述する如き布、発泡体またはポリウレタン尿素フィルムのいずれかの2層以上を接着させることも可能である。

#### 【0048】

10

20

30

40

50

上述したように、本発明の製品に関して用いるに有用な布構造物は多様である。その上、そのような態様のいずれにおいても、本ポリウレタン組成物はフィルムまたは分散体のいずれであってもよい。加うるに、本ポリウレタン尿素組成物は構造的特性、柔軟性、接着性またはそれらの任意組み合わせを示し得る。層配置の順は(1)布層、発泡層、ポリウレタン尿素組成物層、(2)布層、発泡層、ポリウレタン尿素組成物層、発泡層、布層、(3)布層、ポリウレタン尿素組成物層、布層、(4)発泡層、ポリウレタン尿素層、発泡層、(5)発泡層、ポリウレタン尿素層、(6)布層、ポリウレタン尿素層であってもよいか、或は布構造物の中により多くの層を達成する目的で組み合わせてもよいそれらの任意組み合わせであってもよい。それらの層のいずれかを接着させる目的で接着剤を含めることも可能であり、それには、本ポリウレタン尿素組成物が接着剤である場合が含まれる。

10

## 【0049】

いくつかの態様の布に関して多種多様な纖維およびヤーンを用いることができる。それらには、綿、羊毛、アクリル樹脂、ポリアミド(ナイロン)、ポリエステル、スパンデックス、再生セルロース、ゴム(天然もしくは合成)、竹、絹、大豆またはこれらの組み合わせが含まれる。

## 【0050】

本ポリウレタン尿素組成物に含める成分を以下により詳細に記述する。

## 【0051】

ポリオール

本発明に従うウレタンプレポリマーを生じさせる時に出発材料として用いるに適したポリオール成分は、数平均分子量が約600から約3,500もしくは約4,000のポリエーテルグリコール、ポリカーボネートグリコールおよびポリエステルグリコールである。

20

## 【0052】

使用可能なポリエーテルポリオールの例には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、トリメチレンオキサイド、テトラヒドロフランおよび3-メチルテトラヒドロフランの開環重合および/または共重合または各分子中の炭素原子数が12未満の多価アルコール、好適にはジオールもしくはジオール混合物、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールおよび1,12-ドデカンジオールなどの重縮合で生じたヒドロキシ基数が2以上のグリコールが含まれる。線状の二官能ポリエーテルポリオールが好適であり、本発明では特に分子量が約1,700から約2,100のポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール、例えば官能性が2のTerathane(商標)1800(Invista)が好適である。

30

## 【0053】

使用可能なポリエステルポリオールの例には、各分子中の炭素原子数が12以下の低分子量の脂肪族ポリカルボン酸とポリオールもしくはこれらの混合物の重縮合で生じたヒドロキシ基数が2以上のエステルグリコールが含まれる。適切なポリカルボン酸の例は、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸およびドデカンジカルボン酸である。ポリエステルポリオールの製造で用いるに適したポリオールの例は、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールおよび1,12-ドデカンジオールである。溶融温度が約5から約50の線状二官能ポリエステルポリオールが好適である。

40

## 【0054】

50

使用可能なポリカーボネートポリオールの例には、ホスゲン、クロロ蟻酸エステル、ジアルキルカーボネートまたはジアリルカーボネートと各分子中の炭素原子数が12以下の低分子量の脂肪族ポリオールもしくはこれらの混合物の重縮合で生じたヒドロキシ基数が2以上のカーボネートグリコールが含まれる。ポリカーボネートポリオールの製造で用いるに適したポリオールの例は、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールおよび1,12-ドデカンジオールである。溶融温度が約5から約50の線状二官能ポリカーボネートポリオールが好適である。

10

### 【0055】

#### ポリイソシアネート

適切なポリイソシアネート成分の例には、ジイソシアネート、例えば1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,12-ジイソシアナトデカン、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ジイソシアナト-2-メチルペンタン、ジイソシアナト-シクロヘキサン、メチレン-ビス(4-シクロヘキシリソシアネート)、テトラメチル-キシレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、トルエンジイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートおよび前記ジイソシアネートの混合物などが含まれる。例えば、そのようなジイソシアネートは芳香族ジイソシアネート、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)およびこれらの組み合わせであってもよい。

20

### 【0056】

本発明に従うウレタンプレポリマーを製造する時に別の出発材料として用いるに適したポリイソシアネート成分は、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)と2,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)を4,4'-MDIと2,4'-MDI異性体の比率が約65:35から約35:65の範囲、好適には約55:45から約45:55の範囲、より好適には約50:50であるように含有するジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)異性体混合物であり得る。適切なポリイソシアネート成分の例には、Mondur(商標)ML(Bayer)、Lupranate(商標)MI(BASF)およびIsionate(商標)50O,P'(Dow Chemical)が含まれる。

30

### 【0057】

#### ジオール

本発明に従うウレタンプレポリマーを生じさせる時にさらなる出発材料として用いるに適したジオール化合物には、(i)ポリイソシアネートと反応し得るヒドロキシ基を2個および(ii)中和時に塩を形成する能力を有しつつ前記ポリイソシアネート(b)と反応する能力を持たない少なくとも1種のカルボン酸基を有する少なくとも1種のジオール化合物が含まれる。カルボン酸基を有するジオール化合物の典型的な例には、2,2-ジメチロプロピオン酸(DMPA)、2,2-ジメチロブタン酸、2,2-ジメチロ吉草酸およびDMPA開始カプロラクトン、例えばCAPA(商標)HC 1060(Solvay)などが含まれる。本発明ではDMPAが好適である。

40

### 【0058】

#### 中和剤

酸基を塩基に変化させるに適した中和剤の例には、第三級アミン(例えばトリエチルアミン、N,N-ジエチルメチルアミン、N-メチルモルホリン、N,N-ジイソプロピルエチルアミンおよびトリエタノールアミン)およびアルカリ金属の水酸化物(例えばリチウム、ナトリウムおよびカリウムの水酸化物)が含まれる。また、第一級および/または第二級アミンを酸基中和用の中和剤として用いることも可能である。その中和の度合は一

50

般に酸基の約 60 %から約 140 %、例えば約 80 %から約 120 %の範囲である。

#### 【0059】

##### 鎖延長剤

本発明で用いるに有用な鎖延長剤には、ジアミン系鎖延長剤および水が含まれる。有用な鎖延長剤の数多くの例が通常の当業者に公知である。適切なジアミン系鎖延長剤の例には、1,2-エチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,2-プロパンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレン-ビス(シクロヘキシリルアミン)、イソホロンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、メタ-テトラメチルキシレンジアミンおよび分子量が 500 未満の Jeffamine (商標) (Texaco) が含まれる。

10

#### 【0060】

##### 表面活性剤

適切な表面活性剤(界面活性剤)の例には、アニオン性、カチオン性または非イオン性分散剤または界面活性剤、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ナトリウムジオクチルスルホスクシネット、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エトキシリ化アルキルフェノール、例えばエトキシリ化ノニルフェノールなど、およびエトキシリ化脂肪アルコール、臭化ラウリルピリジニウム、ポリエーテルホスフェートおよび磷酸エステル、修飾アルコール-エトキシレートおよびこれらの組み合わせが含まれる。

20

#### 【0061】

##### プロッキング剤

イソシアネート基用プロッキング剤は、単官能アルコールまたは単官能アミンのいずれであってもよい。このプロッキング剤を添加する時期はプレポリマー生成前、プレポリマー生成中またはプレポリマー生成後のいずれであってもよく、それには、プレポリマーを水性媒体、例えば脱イオン水などに入れて分散させる前および後が含まれる。いくつかの態様では、そのプロッキング剤は任意であるかまたはそれを排除してもよい。他の態様では、そのようなプロッキング剤を当該プレポリマーの重量を基準にして約 0.05 %から約 10.0 % (約 0.1 %から約 6.0 % および約 1.0 %から約 4.0 % を含む) の量で含有させてもよい。そのようなプロッキング剤を最終的分散体の重量を基準にして約 0.01 %から約 6.0 % (約 0.05 %から約 3 % および約 0.1 %から約 1.0 % を含む) の量で存在させてもよい。

30

#### 【0062】

プロッキング剤を含有させると本分散体に入っている重合体が示す重量平均分子量の調節が可能になるばかりでなく前記重合体が示す分子量分布の調節を行うことも可能になる。当該プロッキング剤がそのような調節をもたらす効果は、当該プロッキング剤の種類および当該プロッキング剤を本分散体調製中に添加する時期に依存する。例えば、単官能アルコールをプレポリマー生成前、プレポリマー生成中もしくは後に添加してもよい。また、単官能アルコールであるプロッキング剤を当該プレポリマーを分散させる水性媒体に添加するかまたは当該プレポリマーを水性媒体に分散させた直後に添加することも可能である。しかしながら、最終的分散体に入っている重合体の分子量および分子量分布を調節する必要がある場合、当該プレポリマーを分散させる前にそれの一部として単官能アルコールを添加して反応させるのが最も有効であり得る。単官能アルコールを当該プレポリマー分散中もしくは後に水性媒体に添加すると、鎖延長反応と競合することが理由で、重合体の分子量調節でそれが示す効果が低下するであろう。

40

#### 【0063】

本発明に関して用いるに有用な単官能アルコールの例には、炭素数が 1 から 18 の脂肪族および脂環式第一級および第二級アルコール、フェノール、置換フェノール、分子量が約 750 未満(分子量が 500 未満を含む)のエトキシリ化アルキルフェノールおよびエトキシリ化脂肪アルコール、ヒドロキシアミン、ヒドロキシメチルおよびヒドロキシエチルで置換されている第三級アミン、ヒドロキシメチルおよびヒドロキシエチルで置換され

50

ている複素環式化合物およびこれらの組み合わせから成る群より選択される少なくとも一員が含まれ、それにはフルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、N-(2-ヒドロキシエチル)スクシニミド、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、メタノール、エタノール、ブタノール、ネオペンチルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサンメタノール、ベンジルアルコール、オクタノール、オクタデカノール、N,N-ジエチルヒドロキシリアミン、2-(ジエチルアミノ)エタノール、2-ジメチルアミノエタノールおよび4-ピペリジンエタノールおよびこれらの組み合わせが含まれる。

#### 【0064】

単官能アミン化合物、例えば単官能ジアルキルアミンなどをイソシアネート基用プロッキング剤として用いる場合、それを添加する時期もまた本分散体調製中の如何なる時期であってもよいが、好ましくはプレポリマーを分散させている間または後の水媒体に単官能アミンであるプロッキング剤を添加する。例えば、このような単官能アミンであるプロッキング剤を当該プレポリマーを分散させた直後の水混合物に添加してもよい。

#### 【0065】

適切な単官能ジアルキルアミンであるプロッキング剤の例には、N,N-ジエチルアミン、N-エチル-N-プロピルアミン、N,N-ジイソプロピルアミン、N-t-ブチル-N-メチルアミン、N-t-ブチル-N-ベンジルアミン、N,N-ジシクロヘキシリアミン、N-エチル-N-イソプロピルアミン、N-t-ブチル-N-イソプロピルアミン、N-イソプロピル-N-シクロヘキシリアミン、N-エチル-N-シクロヘキシリアミン、N,N-ジエタノールアミンおよび2,2,6,6-テトラメチルピペリジンが含まれる。当該プレポリマーを水に分散させる前のそれが有するイソシアネート基に対するアミン系プロッキング剤のモル比が一般に約0.05から約0.50、例えば約0.20から約0.40の範囲になるようにすべきである。その脱プロッキング反応で触媒を用いることも可能である。

#### 【0066】

場合により、高分子1モル当たりの第一級および/または第二級アミノ基の数が少なくとも3以上の少なくとも1種の高分子成分(MW>約500)を当該プレポリマーを分散させかつプロッキング剤を添加した後の水性媒体に添加してもよい。適切な高分子成分の例には、ポリエチレンイミン、ポリ(ビニルアミン)、ポリ(アリルアミン)およびポリ(アミドアミン)のデンドリマーおよびこれらの組み合わせが含まれる。

#### 【0067】

#### 他の添加剤

適切な消泡もしくは脱泡または泡制御剤の例には、Additive 65およびAdditive 62(Dow Corningのシリコーンが基になった添加剤)、Foam Star(商標)I 300[Cognisの鉱油が基になった脱泡剤(シリコーンを含有しない)]およびSurfynol(商標)DF 110L(Air Products & Chemicalsの非イオン性界面活性剤である高分子量のアセチレン系グリコール)が含まれる。

#### 【0068】

適切な流動調整剤の例には、疎水修飾エトキシレートウレタン(HEUR)、疎水修飾アルカリ膨潤性乳液(HASE)および疎水修飾ヒドロキシ-エチルセルロース(HMHEC)が含まれる。

#### 【0069】

場合により本水性分散体もしくはプレポリマーに含有させてもよい他の添加剤には、抗酸化剤、紫外線安定剤、着色剤、顔料、架橋剤、相変化物質[即ち、Outlast Technologies(Boulder、コロラド)から商業的に入手可能なOutlast(商標)]、抗菌剤、鉱物[即ち銅]、ミクロカプセル封じされた安心な添加剤[即ち、アロエ、ビタミンEゲル、アロエ、昆布、ニコチン、カフェイン、香水または芳香剤]、ナノ粒子[即ちシリカまたは炭素]、炭酸カルシウム、難燃剤、抗粘着添加剤、耐

10

20

30

40

50

塩素分解添加剤、ビタミン、薬品、香料、導電性添加剤および／または染色補助剤が含まれる。本プレポリマーもしくは水性分散体に添加可能な他の添加剤には、接着促進剤、帯電防止剤、抗クレーター形成剤、抗クローリング剤、光学的光沢剤、合体剤、導電性添加剤、発光添加剤、流動および平滑化剤、凍結解凍安定剤、滑剤、有機および無機充填剤、防腐剤、テクスチャリング剤、サーモクロミック添加剤、昆虫忌避剤および潤滑剤が含まれる。

## 【0070】

任意の添加剤を当該プレポリマーを分散させる前、間または後の水性分散体に添加してもよい。

## 【0071】

いくつかの態様の水性ポリウレタン尿素分散体の調製は商業的規模、例えば約500ガロン以上または約1000ガロン以上のバッチなどで実施可能である。本分散体の製造は有機溶媒の添加有り無しで実施可能である。ポリウレタン尿素水溶液を商業的規模で製造しようとする時には、そのプレポリマーに単官能アルコールであるブロッキング剤を含有させてもよい。そのようなプレポリマーを溶媒の添加無しに用いることで安定な分散体を生じさせることができる。プレポリマー組成物の例を表1に示す（プレポリマー組成物全体の重量を基準にした重量パーセントを基に示す）。

## 【0072】

## 【表1】

10

表1—プレポリマーの組成

プレポリマー成分	A	B	C	D	E	F
ポリエーテルグリコール	71-76	74-79	76-80	71-76	74-79	76-80
ポリイソシアネート	20-25	18-23	16-21	20-25	18-23	16-21
ジオール化合物	2-4	2-4	2-4	2-4	2-4	2-4
ブロッキング剤 (単官能アルコール)	0.2-0.5	0	0.05-0.3	0	0.1-0.4	0

20

## 【0073】

いくつかの態様の水性ポリウレタン尿素分散体には、本明細書の上に記述した如き多種多様な組成物が含まれ得る。適切な製造方法を以下の実施例に例示する。いくつかの態様の分散体で用いるに有用な組成を表2に示す。表1および2に示す組成物のいずれの製造も上述した如き商業的規模で実施可能である。

## 【0074】

30

## 【表2】

表2一分散体の組成						
分散体の成分	A	B	C	D	E	F
ポリエーテルグリコール	30-34	25-29	28-32	30-34	25-29	28-32
ポリイソシアネート	4-8	8-12	6-10	4-8	8-12	6-10
ジオール化合物	0.5-1.0	0.9-1.3	0.7-1.2	0.5-1.0	0.9-1.3	0.7-1.2
脱イオン水	53-58	57-62	55-60	53-58	57-62	55-60
表面活性剤	.05-1.0	1.0-1.5	0.08-1.3	.05-1.0	1.0-1.5	0.08-1.3
中和剤	0.7-1.0	0.4-0.7	0.5-0.8	0.7-1.0	0.4-0.7	0.5-0.8
ブロッキング剤	0	0.2-0.5	0.05-0.2	0.1-0.4	0	0
脱泡剤	0.3-0.6	0.1-0.4	0.2-0.5	0.3-0.6	0.1-0.4	0.2-0.5
流動調整剤	0.1-0.3	0.04-0.2	0.08-1.8	0.1-0.3	0.04-0.2	0.08-1.8
抗酸化剤	0.3-0.6	0.6-0.9	0.4-0.7	0.3-0.6	0.6-0.9	0.4-0.7

## 【0075】

プレポリマー混合工程では、出発材料、即ちポリオール、ポリイソシアネートおよびジオール化合物を1段階で一緒に混合した後に約50から約100の温度でヒドロキシ基の全部が本質的に消費されかつイソシアネート基の所望NCO%が達成されるに充分な時間反応させることでプレポリマーの調製を実施してもよい。別法として、最初にポリオールを過剰量のポリイソシアネートと反応させた後にジオール化合物とプレポリマーの所望の最終的NCO%が達成されるまで反応させることによる2段階で前記プレポリマーの製造を行うことも可能である。そのNCO%は例えば約1.3から約6.5、例えば約1.8から約2.6の範囲であってもよい。重要なことには、有機溶媒を全く必要としないが、反応前、間または後に有機溶媒を添加してもよいか或は出発材料と混合してもよい。場合により、プレポリマーの生成を助長する目的で触媒を用いることも可能である。

10

20

## 【0076】

いくつかの態様では、プレポリマーにポリオール、ポリイソシアネートおよびジオールをプレポリマーの総重量を基準にして下記の重量パーセント範囲になるように含有させて一緒に化合させる：

30

ポリオールを約34%から約89%（約61%から約80%を包含）、  
ポリイソシアネートを約10%から約59%（約18%から約35%を包含）、および  
ジオール化合物を約1.0%から約7.0%（約2.0%から約4.0%を包含）。

## 【0077】

完成した分散体に入っているポリウレタン尿素重合体の重量平均分子量を調節する目的で単官能アルコールを前記プレポリマーと一緒に含有させてもよい。

## 【0078】

ポリオール、ポリイソシアネート、ジオール化合物および場合によりブロッキング剤、例えば単官能アルコールなどから生じさせたプレポリマーが示す体積粘度（溶媒の存在有り無し）は、落球方法を用いて40で測定して、約6,000ポイズ未満（約4,500ポイズ未満を包含）であり得る。重合体鎖（ジオール化合物に由来）に沿って存在するカルボン酸基を含有するそのプレポリマーを高速分散装置で脱イオン水媒体であって、前記酸と一緒にイオン性塩を形成する少なくとも1種の中和剤、少なくとも1種の表面活性剤（イオン性および／または非イオン性分散剤もしくは界面活性剤）および場合により少なくとも1種の鎖延長用成分を入れておいた媒体の中に分散させてもよい。別法として、前記水媒体の中に分散させる前のプレポリマーと前記中和剤を混合してもよい。前記プレポリマーを分散させる前、間または後の水媒体に少なくとも1種の消泡および／または脱泡剤および／または少なくとも1種の流動調整剤を添加してもよい。

40

50

## 【0079】

本発明の範囲内に入る水性ポリウレタン分散体に入っている固体含有量は当該分散体の所望最終使用に応じて幅広い範囲であり得る。いくつかの態様の分散体に適した固体含有量の例には、約10重量%から約50重量%、例えば約30重量%から約45重量%が含まれる。

## 【0080】

本水性ポリウレタン分散体の粘度もまた加工および用途の要求に応じて約10センチポイズから約100,000センチポイズの幅広い範囲に渡って多様である。例えば1つの態様における粘度は約500センチポイズから約30,000センチポイズの範囲である。増粘剤を適切な量、例えば本水性分散体の総重量を基準にして約0から約2.0重量%などの量で用いることで粘度を変えることも可能である。10

## 【0081】

溶媒工程もしくはアセトン工程では、また、いくつかの態様のフィルムおよび分散体を生じさせる時に有機溶媒を用いることも可能である。そのような有機溶媒を用いてプレポリマーを溶解させて希釀することでそれの粘度を低くしそして/またはカルボン酸基を有するジオール化合物、例えば2,2-ジメチロプロピオン酸(DMPA)などの固体状粒子の分散を補助して分散体の品質を向上させることも可能である。それはまたフィルムの均一性を向上させる目的、例えば被覆/フィルム形成工程における筋および亀裂を減少させる目的などでも使用可能である。

## 【0082】

そのような目的で選択する溶媒は、イソシアネート基と実質的にまたは全く反応せず、水の中で安定でありかつDMPA、DMPAとトリエチルアミンから生じた塩およびプレポリマーを良好に溶かす能力を有する。適切な溶媒の例には、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテルアセテート、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、2-プロパノン(アセトン)および2-ブタノン(メチルエチルケトンまたはMEK)が含まれる。20

## 【0083】

溶媒工程の場合、いくつかの態様のフィルム/分散体に添加する溶媒の量は多様であり得る。溶媒を含める場合、溶媒の適切な範囲には当該分散体の50重量%未満の量が含まれる。また、使用量をより少なくすることも可能であり、例えば当該分散体の20重量%未満、当該分散体の10重量%未満、当該分散体の5重量%未満、当該分散体の3重量%未満などにすることも可能である。30

## 【0084】

アセトン工程の場合、本分散体を調製する前のプレポリマー組成物に溶媒をより多い量で添加してもよい。別法として、プレポリマーの調製を溶媒中で実施することも可能である。また、当該プレポリマーを分散させた後にその分散体から溶媒を除去、例えば真空下などで除去することも可能である。

## 【0085】

有機溶媒を当該分散体の中に製造工程のいろいろな段階で取り込ませる方法は数多く存在し、例えば40

- 重合が完了した後であるがプレポリマーを移送して分散させる前のプレポリマーに溶媒を添加して混合してもよく、その希釀されたプレポリマーはバックボーン中にカルボン酸基(ジオール化合物に由来)および鎖末端にイソシアネート基を含有し、それを中和した後、それを水に分散させながら鎖延長を起こさせる。

- 溶媒を他の材料、例えばポリオール、ポリイソシアネートおよびジオール化合物などを一緒に添加して混合することでプレポリマーを溶液中で生じさせた後、そのようにバックボーン中にカルボン酸基を含有しあつ鎖末端にイソシアネート基を含有するプレポリマーを溶液の状態で水に分散させると同時にそれの中和および鎖延長を起こさせる。

- 溶媒をジオール化合物と中和剤の中和された塩と一緒に添加した後にポリオールおよ50

びポリイソシアネートと混合することでプレポリマーを生じさせた後、分散を起こさせてもよい。

4) 溶媒を T E A と混合しそして次に生成プレポリマーに添加した後、分散を起こさせてもよい。

5) 溶媒をボリオールと一緒に添加して混合した後、ジオール化合物および中和剤を添加しそして次に続いてポリイソシアネートを溶液の状態の中和されたプレポリマーに添加した後、分散を起こさせてもよい。

6) また、溶媒を分散体から除去することも可能であり、特にアセトン工程の場合に可能である。

#### 【0086】

いくつかの態様の水性ポリウレタン分散体は特に接着性成形品で用いるに適し、そのような製品は、これに熱および圧力を比較的短時間かけて布の結合、積層および接着の目的で使用可能である。圧力の範囲は、使用する結合方法に応じて、例えばほぼ大気圧から約 60 p s i の範囲であってもよく、時間は約 1 秒未満から約 30 分の範囲であってもよい。

#### 【0087】

そのような成形品の製造は、本分散体で剥離紙を被覆した後に乾燥を商業的に利用可能な方法で約 100 未満の温度で行って水を除去することで前記剥離紙の上にフィルムを生じさせることで実施可能である。そのフィルムは単層または多層であってもよい。多層フィルムを生じさせる場合、同じ分散体もしくは異なる分散体と一緒に積層方法または逐次的被覆方法もしくは直接被覆方法で接着させることで多層フィルムを生じさせることができる。その生じさせたフィルムシートを細長く切ることで所望幅の片を生じさせそして後で伸縮製品、例えば織布などを成形する用途で使用する目的でスプールに巻き上げてもよい。そのような用途の例には、縫い目無しもしくは継ぎ目無し衣類構造物、継ぎ目の密封および補強、衣類に接着させるラベルおよびパッチ、および局所的引き伸ばし / 回復補強が含まれる。接着による結合を約 100 から約 200 、例えば約 130 から約 200 、例えば約 140 から約 180 の範囲の温度で 0.1 秒から数分、例えば約 1 分以内の時間で生じさせることができる。典型的な結合用機械は S e w F r e e [ S e w S y s t e m s ( L e i c e s t e r 、英国) から商業的に入手可能 ] 、 M a c p i 縫い機 [ M a c p i G r o u p ( B r e s c i a 、イタリア) から商業的に入手可能 ] 、 F r a m i s 熱風溶着機 [ F r a m i s I t a l y , s p . a . ( ミラノ、イタリア ) から商業的に入手可能 ] である。そのような結合は織布衣類が繰り返し着用、洗濯および引き伸ばされた時に強くかつ耐久性があると期待する。

#### 【0088】

被膜、分散体、フィルムまたは成形品に着色または色づけすることも可能であり、かつまたそれらをデザイン要素として用いることも可能である。

#### 【0089】

加うるに、フィルムもしくは分散体を積層させた製品に成型を受けさせることも可能である。例えば、布に成型を布中のハードヤーンに適した条件下で受けさせてもよい。成型をまた成形品もしくは分散体が成型を受ける温度であるがハードヤーンの成型に適した温度より低い温度で実施することも可能である。

#### 【0090】

ポリウレタン尿素分散体から生じさせたポリウレタン尿素分散体成形品をいずれかの方法で布に固定させる目的で積層を実施することも可能であり、そのような方法は、積層品の表面に熱をかける方法である。熱をかける方法には、例えば超音波、直接的加熱、間接的加熱およびマイクロ波が含まれる。そのような直接的積層は、成形品と基質の結合が物理的相互作用によるものばかりでなく化学結合によるものもある点で、当該技術分野で用いられる他の方法を考慮すると利点を与えるものであり得る。例えば、基質が反応性水素官能基をいくらか有する場合、そのような基は本分散体もしくは成形品が有するイソシアネートおよびヒドロキシリル基と反応する可能性があり、それによって前記基質と分散体

もしくは成形品の間に化学結合が生じ得る。そのように本分散体もしくは成形品が当該基質と化学結合を起こすことで結合がより強力になり得る。そのような結合を乾燥成形品を基質上に硬化させている時にか或は湿った状態の分散体の乾燥および硬化を1段階で起こさせている時に起こさせることができる。活性水素を持たない材料には、ポリプロピレン製布およびフルオロポリマーもしくはシリコーンが基になった表面を有するいずれも含まれる。活性水素を有する材料には、例えばナイロン、綿、ポリエステル、羊毛、絹、セルロース、アセテート、金属およびアクリル樹脂が含まれる。加うるに、酸、プラズマまたは別の形態のエッティングで処理された製品は接着で活性を示す水素を持ち得る。また、染料分子も結合で活性を示す水素を持ち得る。

## 【0091】

10

いくつかの態様のポリウレタン尿素組成物を付着させる方法および手段には、これらに限定するものでないが、ロールコーティング（逆ロールコーティングを含む）、金属器具またはナイフの刃の使用（例えば分散体を基質の上に流し込んだ後に前記分散体を金属製道具、例えばナイフの刃などを用いて前記基質を横切るように広げることでそれの流延を均一な厚みになるように行う）、噴霧（例えばポンプスプレー・ボトルを使用）、浸漬、塗装、印刷、スタンピングおよび製品への含浸が含まれる。そのような方法を用いて本分散体を基質にさらなる接着剤材料を用いる必要なく直接付着させることができ、そして追加的／より重質な層が要求される場合にはそれを繰り返してもよい。本分散体を被覆、結合、積層および接着の目的で合成、天然または合成／天然混合材料で出来ている編み、織りもしくは不織布のいずれかに付着させることができる。本分散体を加工中に乾燥（例えば空気乾燥またはオープンの使用による）させることでそれに入っている水を除去して、沈澱して合体したポリウレタン層を布上に残存させることで接着結合を形成させることができる。

20

## 【0092】

粒径の追加的制御が必要とされているか或は本分散体が本分散体の特定用途に有用でない大きな粒子を含有する場合、本分散体を濾過してもよい。有用な種類のフィルターには、自己洗浄型ワイプト（wiped）フィルター、例えばRussell FineX（Pineville, NC）およびEaton Filtration（Elizabeth, NJ）から入手可能なそれらが含まれる。そのようなフィルターは濾過媒体の表面を拭くことで、濾過工程中に付着した固体を除去する。

30

## 【0093】

いくつかの態様のフィルムを基質または自己支持体（当該フィルムが基質の存在無しにその構造を維持することを意味する）に固着させてもよい。本分散体を流延した後に乾燥させると結果としてこのようなフィルムが生じる。本分散体を適切ないずれかの材料で出来ている基質と流延して乾燥させることができ、そのような材料には、これらに限定するものでないが、織物、布（織布および編布を含む）、不織布、レザー（実際または合成）、紙、金属、プラスチックおよびスクリムが含まれる。

## 【0094】

本発明に従う分散体が布または他の製品に染み込む度合を制御するか或は最小限にする目的で場合により少なくとも1種の凝固剤を用いることも可能である。使用可能な凝固剤の例には、硝酸カルシウム（硝酸カルシウムの四水化物を含む）、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム（水和）、酢酸マグネシウム、塩化亜鉛（水和）および硝酸亜鉛が含まれる。

40

## 【0095】

分散体を付着させる時に使用可能な道具の例はナイフブレードである。そのナイフブレードは金属または他の適切な材料のいずれかで出来ていてもよい。そのナイフブレードに前以て決めておいた幅および厚みの溝を持たせてもよい。その溝の厚みは例えば0.2ミルから50ミル、例えば5ミル、10ミル、15ミル、25ミル、30ミルまたは45ミルなどの厚みの範囲であってもよい。

## 【0096】

50

本フィルム、溶体および分散体に持たせる厚みは用途に応じて多様であり得る。乾燥成形品の場合の最終厚みは、例えば約0.1ミルから約250ミル、例えば約0.5ミルから約25ミル(約1から約6ミルを包含)の範囲であってもよい(1ミル=1インチの千分の1)。適切な厚みの追加的例には、約0.5ミルから約12ミル、約0.5から約10ミルおよび約1.5ミルから約9ミルが含まれる。

#### 【0097】

水性分散体の場合には、適切な量を単位面積当たりの当該分散体の重量で記述する。使用する量は、例えば約2.5g/m<sup>2</sup>から約6.40kg/m<sup>2</sup>、例えば約12.7から約635g/m<sup>2</sup>(約25.4から約152.4g/m<sup>2</sup>を包含)の範囲であってもよい。

10

#### 【0098】

本発明の範囲内に入る分散体および成形品を用いて被覆可能な平らなシートおよびテープの種類には、これらに限定するものでないが、織布(織布および編布を包含)、不織布、レザー(実際または合成)、紙(特殊に被覆された「剥離紙」、ワックス処理紙およびシリコーン被覆紙を包含)、金属、プラスチックおよびスクリムが含まれる。

#### 【0099】

本発明の範囲内に入る分散体および成形品を用いて製造可能な最終製品には、これらに限定するものでないが、衣服(如何なる種類の衣類も衣服製品も包含)、編み手袋、室内装飾品、髪アクセサリー、ベッドシーツ、カーペットおよびカーペット裏地、コンベアベルト、医学用途、例えば伸縮性包帯など、パーソナルケア品目(失禁および女性衛生品を包含)および履物が含まれる。分散体で被覆された製品またはフィルムもしくはテープで覆われた製品は騒音防止製品として使用可能である。

20

#### 【0100】

成形品に積層させた非弾性布は向上した伸びおよび回復および向上した成型特性を示し得る。

#### 【0101】

成形品、フィルム、テープまたは水性ポリウレタン分散体を含有して成る成形品に成型を受けさせることができる。基質と成形品、フィルム、テープまたは分散体の複数の層を用いてそのような製品を製造することができる。また、多層製品に成型を受けさせることも可能である。成型および非成型製品が示す伸びおよび回復の度合は様々であり得る。成型品には体形成形または体形支持用衣類、例えばブラジャーなどが含まれ得る。

30

#### 【0102】

本発明の範囲内に入る分散体および成形品を用いて製造可能な衣服もしくは衣類の例には、これらに限定するものでないが、下着、ブラジャー、パンティー、ランジェリー、水着、シェイパー(shapers)、キャミソール、靴下、寝間着、エプロン、ウエットスーツ、ネクタイ、手術着、宇宙服、ユニフォーム、帽子、ガーター、汗止めバンド、ベルト、活動着、上着、雨具、寒冷用ジャケット、ズボン、シャツ地、ドレス、ブラウス、男性および女性が上半身に着る服、セーター、コルセット、ベスト、ニッカー・ボッカ、ソックス、ハイソックス、ドレス、ブラウス、エプロン、タキシード、ビシュト、アバヤ、ヒジャーブ、ジルバブ(jilbab)、トーブ(thoub)、ブルカ、ケープ、コスチューム、ダイビングスーツ、キルト、キモノ、ジャージ、ガウン、保護着、サリー、サロン、スカート、スパッツ、ストーラ(stola)、スーツ、ストレートジャケット、トーガ、タイツ、タオル、ユニフォーム、ベル、ウエットスーツ、医学用圧迫帯、包帯、スーツの芯地、ウエストバンドおよびそれらのあらゆる構成要素が含まれる。

40

#### 【0103】

逆ロールコーティングの実施およびそれの一般的問題を克服する方法がWalter他、「Solving common coating flaws in Reverse Roll Coating」、AIMCAL Fall Technical Conference(2003年10月26-29)(この開示は全体が引用することによって本明細書に組み入れられる)に記述されている。

50

## 【0104】

本発明の別の面は、本成形品と基質を含有して成っていて前記成形品と基質が接着して積層品を形成している製品であり、そのような弹性積層品が示す摩擦係数の方が前記基質単独が示すそれよりも大きい。その例は、本水性ポリウレタン分散体を含有して成る被膜もしくはフィルムを有するウエストバンドであり、それは衣類が別の衣類、例えばブラウスまたはシャツなどから滑るのを防止するか、或はウエストバンドが衣類着用者の皮膚から滑るのを防止する。

## 【0105】

本発明の別の面は、ポリウレタン尿素組成物と基質を含有して成る製品であり、その成形品が示すモジュラスは当該製品の長さ方向または幅方向に沿って多様である。例えば基質、例えば布などをポリウレタン尿素組成物で2フィート(61cm)、例えば幅が1インチ(2.5cm)の接着テープなどで処理してもよい。2インチ(5cm)×1インチのセグメントを3枚用いて幅が1インチの接着テープの長さ方向に沿ってそれを塗装して複合構造物を生じさせることで接着性を示す追加的層を付着させることも可能である。

10

## 【0106】

本水性ポリウレタン尿素分散体の成形品、例えばフィルムなどは下記の特性を示し得る：

- 引き伸ばした後の永久歪みが約0から10%、例えば約0から5%、典型的には約0から約3%、
- 伸びが約400から約800%、および
- じん性が約0.5から約3Mpa。

20

## 【0107】

製品と基質から生じさせた積層品は下記の特性を示し得る：

- 50回洗濯した後の剥離強度に関して、洗濯前にそれが示した強度の少なくとも50%を維持、
- 空気透過率が少なくとも約0から約0.5cfm、および
- 24時間の水蒸気透過率が少なくとも約0から約300g/m<sup>2</sup>。

30

## 【実施例】

## 【0108】

TERATHANE(商標)1800は、数平均分子量が1,800の線状ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)[INVISTA S.a.r.l.(Wichita、KS)から商業的に入手可能]であり、

30

Pluracol(商標)HP4000Dは、数平均分子量が4000の第一ヒドロキシ末端線状ポリプロピレンエーテルグリコール[BASF(Bruxelles、ベルギー)から商業的に入手可能]であり、

40

Mondur(商標)MLは、2,4'-MDI異性体含有量が50-60%で4,4'-MDI異性体含有量が50-40%のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)異性体混合物[Bayer(Baytown、TX)から商業的に入手可能]であり、

Lupranate(商標)MIは、2,4'-MDI異性体含有量が45-55%で4,4'-MDI異性体含有量が55-45%のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)異性体混合物[BASF(Wyandotte、ミシガン)から商業的に入手可能]であり、

40

Isionate(商標)125MDRは、4,4'-MDI異性体含有量が98%で2,4'-MDI異性体含有量が2%の高純度ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)混合物[Dow Company(Midland、ミシガン)から商業的に入手可能]であり、そして

50

DMPAは2,2-ジメチロプロピオン酸である。

## 【0109】

下記のプレポリマーサンプルの調製をMDI異性体混合物、例えば2,4'-MDIの含有量が高いLupranate(商標)MIおよびMondur(商標)MLなどを用

50

いて実施した。

【実施例 1】

【0 1 1 0】

ブレポリマーの調製を窒素雰囲気のグローブボックス内で実施した。2000mlのPYREX(商標)ガラス製反応槽に空気圧駆動攪拌機、加熱用マントルおよび温度測定用熱電対を取り付けて、それにTerathane(商標)1800グラムを約382.5グラムおよびDMPAを約12.5グラム仕込んだ。その混合物を攪拌しながら約50℃に加熱した後、LUPRANATE(商標)MIジイソシアネートを約105グラム添加した。次に、その反応混合物を連続攪拌しながら約90℃に加熱して約90℃に約120分間保持するとその時間が経過すると、その混合物のNCO%がイソシアネート末端基を有するブレポリマーの計算値(目標のNCO%は1.914)に合致する安定な値になるまで降下したことで反応が完了した。そのブレポリマーが示す粘度の測定をASTM

D 1343-69の一般的な方法に従ってModel DV-8の落球粘度計[Duratech Corp.(Waynesboro, VA)が販売]を用いてそれを約40℃で操作することで実施した。そのキャップドグリコールブレポリマーが有するNCO基の重量パーセントに換算した総イソシアネート部分含有量の測定をS. Siggia、「Quantitative Organic Analysis via Functional Group」、第3版、Wiley & Sons, New York, 559-561頁(1963)(これの開示は全体が引用することによって本明細書に組み入れられる)の方法を用いて実施した。

【実施例 2】

【0 1 1 1】

実施例1に記述した手順および組成に従って調製した如き無溶媒ブレポリマーを用いて本発明の水性ポリウレタン尿素分散体を製造した。

【0 1 1 2】

2,000mlのステンレス鋼製ビーカーに脱イオン水を約700グラム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)を約15グラムおよびトリエチルアミン(TEA)を約10グラム仕込んだ。次に、その混合物を氷/水で約5℃に冷却した後、ローター/ステーナー混合ヘッドが備わっている実験室の高せん断混合装置(Ross, Model 1100LC)を用いて約5,000rpmで約30秒間混合した。実施例1と同様な様式で調製して金属製管状シリンドーに入れておいた粘性のあるブレポリマーを水溶液の状態で軟質配管に通して空気圧をかけることで前記混合ヘッドの下部に添加した。そのブレポリマーの温度を約50℃から約70℃の範囲に維持した。その押出されたブレポリマーの流れを水に約5,000rpmの連続混合下で分散させかつ鎖延長を起こさせた。約50分の間に全体で約540グラムの量のブレポリマーを水の中に導入して分散させた。そのブレポリマーを添加して分散させた直後、その分散させた混合物にAdditive 65[Dow Corning(商標)(Midland, ミシガン)から商業的に入手可能]を約2グラムおよびジエチルアミン(DEA)を約6グラム仕込んだ。次に、その反応混合物の混合を更に約30分間実施した。その結果として生じた無溶媒の水性分散体は乳白色で安定であった。その分散体にHauthane HA増粘剤剤900[Hauthaway(Lynn, マサチューセッツ)から商業的に入手可能]を水性分散体の約2.0重量%の濃度で添加して混合することでその粘度を調整した。次に、その粘性のある分散体を40ミクロンのBendix金属メッシュフィルターを通して濾過した後、フィルムの流延または積層で用いる目的で室温で貯蔵した。その分散体の固体量は43%で粘度は約25,000センチポイズであった。この分散体から流延したフィルムは柔らかで粘着性がありかつゴム弾性を示した。

【実施例 3】

【0 1 1 3】

実施例1に記述した手順および組成に従って調製した如き無溶媒ブレポリマーを用いて本発明の水性ポリウレタン尿素分散体を製造した。

10

20

30

40

50

## 【0114】

2,000mlのステンレス鋼製ビーカーに脱イオン水を約900グラム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)を約15グラムおよびトリエチルアミン(TEA)を約10グラム仕込んだ。次に、その混合物を氷/水で約5℃に冷却した後、ローター/ステーラー混合ヘッドが備わっている実験室の高せん断混合装置(Ross、Model 100LC)を用いて約5,000rpmで約30秒間混合した。実施例1と同様な様式で調製して金属製管状シリンダーに入れておいた粘性のあるプレポリマーを水溶液の状態で軟質配管に通して空気圧をかけることで前記混合ヘッドの下部に添加した。そのプレポリマーの温度を約50℃から約70℃の範囲に維持した。その押出されたプレポリマーの流れを水に約5,000rpmの連続混合下で分散させかつ鎖延長を起こさせた。約50分の間に全体で約540グラムの量のプレポリマーを水の中に導入して分散させた。そのプレポリマーを添加して分散させた直後、その分散させた混合物にAdditive 65[Dow Corning(商標)(Midland、ミシガン)から商業的に入手可能]を約2グラムおよびジエチルアミン(DEA)を約6グラム仕込んだ。次に、その反応混合物の混合を更に約30分間実施した。その結果として生じた無溶媒の水性分散体は乳白色で安定であった。次に、その粘性のある分散体を40ミクロンのBendix金属メッシュフィルターに通して濾過した後、フィルムの流延または積層で用いる目的で室温で貯蔵した。その分散体の固体量は40%で粘度は約28センチポイズであった。この分散体から流延したフィルムは柔らかで粘着性がありかつゴム弾性を示した。

10

## 【実施例4】

20

## 【0115】

製造手順は、DEAをプレポリマー混合後の分散体に添加しない以外は実施例2と同じであった。最初に、その分散体は実施例2で得たそれとは異なるように見えた。流延して乾燥させると、弾性のあるフィルムが生じた。

## 【実施例5】

## 【0116】

35ガロンのジャケット付き反応槽にTERATHANE(商標)1800グリコール(Invistaの商品)を41.25kg仕込みそして1-ヘキサノール(J.T.Bakerの商品)を0.20kg混合した後、40℃で粉末状Biss-MPA(商標)(GEの商品)を1.35kg添加した。その反応槽の温度を30分かけて70℃に上昇させながらBiss-MPA(商標)を前記グリコールの中に激しい攪拌を伴わせて分散かつ溶解させた。次に、その反応槽にLUPRANATE(商標)MIを11.32kg仕込んだ。その反応混合物をN<sub>2</sub>雰囲気下で攪拌しながら89から99℃の温度で120分間反応させた。そのプレポリマーのサンプルを採取してNCO%および粘度の測定を実施した結果、それぞれ、滴定方法による測定NCO%は1.739で40℃の落球方法による測定粘度は4782ポイズであった。そのプレポリマーを85℃に冷却した後、脱イオン水の含有量が72.09kgでNACCONOL(商標)90G界面活性剤(Stepanの商品)の含有量が1.439kgでDEE FO(商標)3000(Munzing/Ultral Additivesの商品)の含有量が0.076kgでトリエチルアミンの含有量が0.935kgの混合物に10℃で入れて分散させた。55ガロンのタンクの上に装備した高せん断ローター/ステーラー分散装置(Charles Ross & Son Companyが製造)を分散で用いる一方、前記プレポリマーを複数の流れとして前記分散装置の頭部の下部に送り込んだ。その分散は30分間で完了した。分散を追加的に10分間継続した後、その分散体にAdditive 65脱泡剤(Dow Corningの商品)を0.362kg添加して混合した。その乳状分散体を25±5℃の温度で更に一晩混合することで鎖延長反応を完全に完了させた。

30

次に、そのようにして製造したままの分散体(固体濃度が39.72%でB型粘度が20センチポイズ)を100ミクロンのスクリーンが備わっている自己洗浄型フィルター(Russell Fine Inc.のModel 803単長インライン30400)に通して濾過した。その濾過した分散体をドラムに集めて、0.770kgのLOWINOX(商標)GP-

40

50

45 抗酸化剤 (Great Lakesの商品)と混合した後、H A - 9 0 0 増粘剤 (Hauthawayの商品)を用いて粘度を高くすることで2500センチポイズにした。その分散体を被覆用途の目的で再び100ミクロンのスクリーンに通して濾過した。その被覆した重合体フィルムをG P Cで測定した時の重量平均分子量は93450で数平均分子量は31850で多分散性は2.93であった。

【実施例6】

【0117】

ヘキサノールの量を少なくして5.0グラムにする以外は実施例5に記述した手順と同じ手順を用いた。このような手順で被覆した重合体フィルムをG P Cで測定した時の重量平均分子量は198650で数平均分子量は53400で多分散性は3.72であった。10

【0118】

現在のところ本発明の好適な態様であると考えている事項を記述してきたが、当業者は、本発明の精神から逸脱することのないその変形および修飾形を成すことができることを理解すると思われ、本発明の範囲内に入る如きそのような変形および修飾形の全部を包含させることを意図する。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2008/070255
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/08 C08G18/12 C08G18/28 C08G18/30
---

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) C08G
---

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
------------------------

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 99/45050 A (ZENECA LTD [GB]; ZENECA RESINS BV [NL]; PADGET JOHN CHRISTOPHER [GB];) 10 September 1999 (1999-09-10)</p> <p>page 2, lines 20-26  page 5, lines 13-15  page 6, line 24 – page 7, line 4  page 11, lines 14-18  page 18, line 30 – page 19, line 31  examples 4-8</p>	1,3-5,7, 9-12, 14-19, 22-27

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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	Date of mailing of the international search report
---	--

14 January 2009	02/02/2009
-----------------	------------

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
-------------------------------------	--------------------

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bezard, Stéphane
--	------------------

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2008/070255

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9945050	A 10-09-1999	AT	229548 T	15-12-2002
		AU	2629799 A	20-09-1999
		DE	69904449 D1	23-01-2003
		DE	69904449 T2	25-09-2003
		EP	1060203 A1	20-12-2000
		ES	2190197 T3	16-07-2003
		US	6776287 B1	17-08-2004

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T  
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,  
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K  
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT  
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 フアーマー , ダグラス・ケイ

アメリカ合衆国ノースカロライナ州 27407 グリーンズボロ・ヘリテイジウツズドライブ 499  
8

(72)発明者 リウ , ホング

アメリカ合衆国バージニア州 22980 ウエインズボロ・アブナーレーン 174

(72)発明者 ヨダー , グレゴリー・エル

アメリカ合衆国バージニア州 22911 シヤーロツツビル・クリアスプリングスコート 3070

F ターム(参考) 4J034 BA02 BA03 BA08 CA04 CB03 CB07 CC02 CD05 CE01 DA01  
DB04 DF01 DF02 DF03 DF16 DG06 HA07 HC12 HC64 HC67  
HC71 HD05 HD07 JA03 JA13 JA30 JA42 MA03 MA14 MA29  
QC05 QD03 RA08