

(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2010-513701

(P2010-513701A)

(43) 公表日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/10 (2006.01)	CO8G 18/10	4 J O 3 4
CO8G 101/00 (2006.01)	CO8G 101:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2009-543194 (P2009-543194) (86) (22) 出願日 平成19年12月19日 (2007.12.19) (85) 翻訳文提出日 平成21年7月30日 (2009.7.30) (86) 国際出願番号 PCT/US2007/088194 (87) 国際公開番号 W02008/077118 (87) 国際公開日 平成20年6月26日 (2008.6.26) (31) 優先権主張番号 60/875,656 (32) 優先日 平成18年12月19日 (2006.12.19) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 , ミッドランド, ダウ センター 204 O (74) 代理人 100092783 弁理士 小林 浩 (74) 代理人 100095360 弁理士 片山 英二 (74) 代理人 100120134 弁理士 大森 規雄 (74) 代理人 100104282 弁理士 鈴木 康仁 最終頁に続く
--	---

(54) 【発明の名称】 超高固体含有量のポリウレタン分散液および超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法

(57) 【要約】

本発明は、超高固体含有量のポリウレタン分散液、および超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法である。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、(1) 第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンである、第一の成分と；(2) 第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、低固体含有量のポリウレタン分散液、シードラテックスまたはそれらの組み合わせである、第二の成分と；(3) 連鎖延長剤との反応生成物を含む。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき少なくとも60重量パーセントの固体含有量の固体、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を有する。超高固体含有量のポリウレタン分散液の製造方法は、以下の工程を含む：(1) 第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンを含む第一の流れを供給する工程；(2) 第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、ポリウレタンプレポリマー分散液、シードラテックスエマルジョンまたはそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相である、第二の流れを供給する工程；(3) 連鎖延長剤の存在下で前記第一の流れと前記第二の流れを連続的に合流させる工程；および(4) それによってポリウレタン分散液（その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき固体の少なくとも60重量パーセントの固体含有量、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を有する）を得る工程。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法であって、

第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンを含む、第一の流れを供給する工程と；

第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、低固体含有量のポリウレタン分散液、シードラテックスおよびそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相である、第二の流れを供給する工程と；

連鎖延長剤の存在下で前記第一の流れと前記第二の流れを連続的に合流させる工程と；

それによって、前記超高固体含有量のポリウレタン分散液（この場合、前記超高固体含有量のポリウレタン分散液は、前記超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき少なくとも 60 重量パーセントの固体含有量の固体、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル # 4 を使用して 21℃、20rpm で 5000cps 未満の粘度を、有する）を形成する工程と、

を含む、方法。

【請求項 2】

前記第一の流れが、第一のポリマー樹脂を含み、前記第二の流れが、第二のポリマー樹脂を含み、ならびに前記第一のポリマー樹脂と前記第二のポリマー樹脂が、1：5 から 1：2 の範囲の体積平均粒径比を有する、請求項 1 に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法。

【請求項 3】

前記第一のポリマー樹脂と前記第二のポリマー樹脂が、約 1：3 の範囲の体積平均粒径比を有する、請求項 2 に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法。

【請求項 4】

前記第一の流れが、第一のポリマー樹脂を含み、前記第二の流れが、第二のポリマー樹脂を含み、ならびに前記超高固体含有量のポリウレタン分散液が、前記第一のポリマー樹脂と前記第二のポリマー樹脂の総重量に基づき 20 から 40 重量パーセントの前記第一のポリマー樹脂（0.04 マイクロメートルから 5.0 マイクロメートルの範囲の粒径を有する）および 60 から 80 重量パーセントの前記第二のポリマー樹脂（0.05 マイクロメートルから 5.0 マイクロメートルの範囲の粒径を有する）を含む、請求項 1 に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法。

【請求項 5】

前記シードラテックスが、オレフィン、エポキシ、ケイ素、スチレン、アクリレート、ブタジエン、イソプレン、ビニルアセテート、それらのコポリマーおよびそれらのブレンドの分散液、エマルジョンおよびラテックスから成る群より選択される、請求項 1 に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法。

【請求項 6】

前記シードラテックスが、水中で乳化された油相である、請求項 1 に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法。

【請求項 7】

超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法であって、

第一のポリウレタンプレポリマーの流れである、第一の流れを供給する工程と；

媒体相である、第二の流れを供給する工程と；

界面活性剤の存在下、10℃から 70℃の範囲の温度で前記第一の流れと前記第二の流れを互いに連続的に合流させる工程（この場合、前記第二の流れの第一の流れに対する比は、0.1 から 0.6 の範囲であり、前記界面活性剤は、前記第一の流れと前記第二の流れと前記界面活性剤の総重量に基づき 0.1 から 3.0 パーセントの濃度範囲で存在する）と；

それによって、前記超高固体含有量のポリウレタン分散液（この場合、前記超高固体含有量のポリウレタン分散液は、前記超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づ

10

20

30

40

50

き少なくとも60重量パーセントの固体含有量の固体、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を、少なくとも有する)を形成する工程と、を含む、方法。

【請求項8】

第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンである、第一の成分と；

第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、低固体含有量のポリウレタン分散液、シードラテックスおよびそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相である、第二の成分と；

連鎖延長剤と

の反応生成物を含む、超高固体含有量のポリウレタン分散液であって、

前記超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき少なくとも60重量パーセントの固体含有量の固体、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を、少なくとも有する、超高固体含有量のポリウレタン分散液。

【請求項9】

無機フィラーをさらに含む、請求項8に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液。

【請求項10】

前記第一または第二のポリウレタンプレポリマーが、少なくとも1つのポリイソシアネートと少なくとも1つのポリオールとの反応生成物である、請求項8に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液。

【請求項11】

前記イソシアネートが、芳香族または脂肪族である、請求項10に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液。

【請求項12】

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、天然種子油ポリオールおよびそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項11に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液。

【請求項13】

前記第一または第二のポリウレタンプレポリマーが、イオン性または非イオン性である、請求項12に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液。

【請求項14】

前記第一または第二のポリウレタンプレポリマーが、イソシアネート基を末端に有する、またはヒドロキシル基を末端に有する、請求項8に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液。

【請求項15】

前記第一または第二のポリウレタンプレポリマーが、イソシアネート基を末端に有する、またはヒドロキシル基を末端に有する、請求項8に記載の超高固体含有量のポリウレタン分散液。

【請求項16】

物品の製造方法であって、

第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンを含む、第一の流れを供給する工程と；

第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、ポリウレタン分散液、シードラテックスエマルジョンまたはそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相である、第二の流れを供給する工程と；

場合によっては連鎖延長剤の存在下で、前記第一の流れと第二の流れを連続的に合流させる工程と；(4)それによってポリウレタン分散液(前記超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき固体の少なくとも60重量パーセントの固体含有量、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000c

10

20

30

40

50

p s 未満の粘度を有する)を形成する工程と；
前記分散液を基体に塗布する工程と；
前記分散液を乾燥させる工程と；
それによって、物品を形成する工程と
を含む、方法。

【請求項 17】

物品の製造方法であって、
第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョン
を含む、第一の流れを供給する工程と；
第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、ポ
リウレタン分散液、シードラテックスエマルジョンまたはそれらの組み合わせから成る群
より選択される媒体相である、第二の流れを供給する工程と；
場合によっては連鎖延長剤の存在下で、前記第一の流れと第二の流れを連続的に合流さ
せる工程と；(4)それによってポリウレタン分散液(前記超高固体含有量のポリウレタ
ン分散液の総重量に基づき固体の少なくとも60重量パーセントの固体含有量、およびブ
ルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000
cps 未満の粘度を有する)を形成する工程と；
前記分散液を起泡させる工程と；
それによって、フォームを形成する工程と；
前記フォームを乾燥させる工程と；
それによって、物品を形成する工程と
を含む、方法。

【請求項 18】

第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンである、第一の成分と、
第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、低固体含有量のポリウレタン分散液、
シードラテックスおよびそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相である、第
二の成分と、
連鎖延長剤と
の反応生成物を含む超高固体含有量のポリウレタン分散液を含む物品であって、前記超高
固体含有量のポリウレタン分散液は、前記超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量
に基づき少なくとも60重量パーセントの固体含有量の固体、およびブルックフィールド
粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps 未満の粘度
を、少なくとも有する、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超高固体含有量のポリウレタン分散液、および超高固体含有量のポリウレタ
ン分散液の連続製造方法に関する。

【0002】

関連出願の相互参照

本出願は、「An ultra-high solid content polyurethane dispersion and a continuo
us process for producing ultra-high solid content polyurethane dispersions」と題
する、2006年12月19日に出願された米国特許仮出願第60/875,656号の
優先権を主張する正規の出願(non-provisional application)である。その仮出願の教
示は、下文に完全に再現されるように本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0003】

超高固体含有量を有する水性ポリウレタン分散液を製造できないことは、多くの異なる
用途におけるそれらの性能の妨げになっている。低固体含有量を有する水性ポリウレタン
分散液は、結果として、乾燥させると不適格な収縮レベルとなり、より高レベルのフィラ

ーを最終製品に組み込むことができず、乾燥するまでにより長い時間を必要とする。加えて、超高固体含有量のポリウレタン分散液は、より低い輸送および保管コスト、ならびに材料の単位体積あたりの生産時間縮小を促進 (facilitate) する。

【0004】

特許文献1 (米国特許第4, 130, 523号) は、反応ゾーンにおける成形用ラテックスの一部が、安定したシードラテックスおよび中間ラテックスの形成中にその反応ゾーンから継続的に取り出され、取り出されたラテックスが、最終ラテックスの形成中にその反応ゾーンに継続的にフィードバックされる方法によって製造される水性ポリマーラテックスを開示している。

【0005】

特許文献2 (米国特許第4, 456, 726号) は、第一の分散合成樹脂と水性相とを含有する第一のラテックスに、第二の分散合成樹脂と水性相とフリーラジカル重合性モノマーを含有するモノマー相とを含有する第二のラテックスに添加し、その後、そのモノマーを重合することにより、乳化剤およびラジカル形成性開始剤の存在下でエチレン不飽和モノマーを乳化重合することによって、高濃度、二峰性、水性合成樹脂分散液を製造する方法を開示しており、この場合、前記第一の樹脂の粒子の平均サイズと前記第二の樹脂の粒子のサイズとは2倍と15倍の間の差があり、それらの樹脂とモノマーの総重量は、100重量部に相当し、ならびに前記水性相の総重量は、70重量部以下に相当する。

【0006】

特許文献3 (米国特許第5, 340, 858号) は、出発ポリマーの水性分散液を添加してフリーラジカル水性乳化重合法によりラジカル重合性モノマーを重合させることによって得ることができる最終水性ポリマー分散液を開示している。

【0007】

特許文献4 (米国特許第5, 340, 859号) は、少なくとも2つの出発ポリマー分散液 (このうち1つは、特に目の細かいポリマー粒子ばかりでなく、目の粗いポリマー粒子も含有する) を添加してフリーラジカル水性乳化重合法によって得ることができる水性ポリマー分散液を開示している。

【0008】

特許文献5 (米国特許第5, 350, 787号) は、出発ポリマーの水性分散液を添加してフリーラジカル水性乳化重合法により少なくとも1つのラジカル重合性モノマーを重合させることによって得ることができる水性ポリマー分散液を開示している。

【0009】

特許文献6 (米国特許第5, 426, 146号) は、その中に存在する出発ポリマー粒子が一定の直径分布を有する水性出発ポリマー分散液をストリーム添加法によって添加してフリーラジカル水性乳化重合法によりハロゲン化ビニルまたはビニリデン以外のラジカル重合性モノマーを重合させることによって得ることができる水性ポリマー分散液を開示している。

【0010】

特許文献7 (米国特許第5, 496, 882号) は、出発ポリマーの水性分散液を添加してフリーラジカル水性乳化重合法により少なくとも1つのラジカル重合性モノマーを重合させることによって得ることができる水性ポリマー分散液を開示している。

【0011】

特許文献8 (米国特許第5, 498, 655号) は、その中に存在する出発ポリマー粒子が一定の直径分布を有する水性出発ポリマー分散液をストリーム添加法によって添加して、フリーラジカル水性乳化重合法によりハロゲン化ビニルまたはビニリデン以外のラジカル重合性モノマーを重合させることによって得ることができる水性ポリマー分散液を開示している。

【0012】

特許文献9 (米国特許第5, 624, 992号) は、少なくとも1つの目の細かいおよび少なくとも1つの目の粗い水性出発ポリマー分散液を添加してフリーラジカル水性乳化

10

20

30

40

50

重合法によりモノマーを重合することによって得ることができる水性ポリマー分散液を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許第4, 130, 523号

【特許文献2】米国特許第4, 456, 726号

【特許文献3】米国特許第5, 340, 858号

【特許文献4】米国特許第5, 340, 859号

【特許文献5】米国特許第5, 350, 787号

【特許文献6】米国特許第5, 426, 146号

【特許文献7】米国特許第5, 496, 882号

【特許文献8】米国特許第5, 498, 655号

【特許文献9】米国特許第5, 624, 992号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

超高固体含有量のポリウレタン分散液の開発に関する研究努力にもかかわらず、乾燥時の収縮低減をもたらし、追加のフィラーの負荷を容易にし、乾燥に要する時間量が比較的短い超高固体含有量のポリウレタン分散液が依然として必要とされている。さらに、乾燥時の収縮低減をもたらし、追加のフィラーの負荷を容易にし、乾燥に要する時間量が比較的短い超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、超高固体含有量のポリウレタン分散液、および超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法である。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、(1) 第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンである、第一の成分と；(2) 第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、低固体含有量のポリウレタン分散液、シードラテックスまたはそれらの組み合わせである、第二の成分と；(3) 連鎖延長剤(chain extender)との反応生成物を含む。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき少なくとも60重量パーセントの固体含有量の固体、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を有する。超高固体含有量のポリウレタン分散液の製造方法は、以下の工程を含む：(1) 第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンを含む第一の流れを供給する工程；(2) 第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、ポリウレタンプレポリマー分散液、シードラテックスエマルジョンまたはそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相(media phase)である、第二の流れを供給する工程；(3) 連鎖延長剤の存在下で前記第一の流れと前記第二の流れを連続的に合流させる工程；および(4) それによって、ポリウレタン分散液(その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき少なくとも60重量パーセントの固体含有量の固体、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を有する)を得る工程。

【0016】

本発明の例証を目的として、例示的形態を図面で示す。しかし、本発明は、例示される明確な配置および手段に限定されないことが理解される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、超高固体含有量のポリウレタン分散液の製造方法を図示するブロック図

である。

【図 2】図 2 は、超高固体含有量のポリウレタン分散液の第一の代替製造方法を図示するブロック図である。

【図 3】図 3 は、超高固体含有量のポリウレタン分散液の第二の代替製造方法を図示するブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、超高固体含有量のポリウレタン分散液、および超高固体含有量のポリウレタン分散液の連続製造方法である。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、(1) 第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンである、第一の成分と；(2) 第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、低固体含有量のポリウレタン分散液、シードラテックスまたはそれらの組み合わせである、第二の成分と；(3) 連鎖延長剤との反応生成物を含む。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき少なくとも 60 重量パーセントの固体含有量の固体、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル # 4 を使用して 21℃、20rpm で 5000cps 未満の粘度を有する。

【0019】

用語「ポリウレタン (polyurethane)」および「ポリ (ウレアーウレタン) (poly(urea-urethane))」は、本明細書において用いる場合、同義で用いることができる。

【0020】

本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、任意の数のポリマーを有してもよく、例えば、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、少なくとも 2 つの異なるポリマーを含んでもよい。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、例えば、第一のポリマーと第二のポリマーを含んでもよい。第一のポリマーは、例えば、第一のポリウレタンであってもよく、および第二のポリマーは、第二のポリウレタン、ポリオレフィン、ポリアクリレート、またはそれらの組み合わせなどであってもよい。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき 5 から 95 重量パーセントの第一のポリマー、および 5 から 95 重量パーセントの第二のポリマーを含んでもよい。5 から 95 重量パーセントのすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき 5 から 45 重量パーセントの第一のポリマー、および 55 から 95 重量パーセントの第二のポリマーを含んでもよい。

【0021】

本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき、一切のフィラー重量を除いて少なくとも 60 重量パーセントの固体含有量を含んでもよい。少なくとも 60 重量パーセントのすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき、一切のフィラー重量を除いて少なくとも 65 重量パーセントの固体含有量を含んでもよく、または代替形態において、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき、一切のフィラー重量を除いて少なくとも 70 重量パーセントの固体含有量を含んでもよい。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、例えば、少なくとも 2 つの体積平均粒径 (直径) から成ることができ、例えば、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、第一の体積平均粒径 (直径)、および第二の体積平均粒径 (直径) から成ることができ。体積平均粒径 (直径) は、本明細書において用いる場合、

【数 1】

$$D_v = \left[\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right]^{1/3}$$

(式中、 D_v は、体積平均粒径であり、 n_i は、直径 d_i の粒子の数である)
を指し；多分散度（「PDI」）は、本明細書において用いる場合、

【数 2】

$$PDI = \frac{\left[\frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i} \right]}{\left[\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right]}$$

10

20

を指す。

【0022】

加えて、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、追加の体積平均粒径（直径）を含んでもよい。第一の体積平均粒径（直径）は、0.05から5.0マイクロメートルの範囲であってもよい。0.05から5.0マイクロメートルのすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、前記第一の体積平均粒径（直径）は、0.07から1.0マイクロメートルの範囲であってもよく、または代替形態において、前記第一の体積平均粒径（直径）は、0.08から0.2マイクロメートルの範囲であってもよい。第二の体積平均粒径（直径）は、0.05から5.0マイクロメートルの範囲であってもよい。0.05から5.0マイクロメートルのすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、前記第二の体積平均粒径（直径）は、0.07から1.0マイクロメートルの範囲であってもよく；または代替形態において、前記第二の体積平均粒径（直径）は、0.08から0.2マイクロメートルの範囲であってもよい。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、二峰性（bimodal）粒径分布を有する場合もあり、または多峰性（multimodal）粒径分布を有する場合もある。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、任意の粒径分布を有してもよく、例えば、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、第一の体積平均粒径（直径）の第二の体積平均粒径（直径）に対する体積率に基づき、1：2から1：20の範囲の粒径分布を有してもよい。1：2から1：20のすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、第一の体積平均粒径（直径）の第二の体積平均粒径（直径）に対する体積率に基づき、1：2から1：10の範囲の粒径分布を有してもよく；または代替形態において、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、第一の体積平均粒径（直径）の第二の体積平均粒径（直径）に対する体積率に基づき、1：3から1：5の範囲の粒径分布を有してもよい。前記粒子体積平均粒径（直径）および粒径分布は、本発明にとって重要な因子である。これらの因子は、より低い粘度を維持しながら、本発明の超高固体含有量のポリウレタン分散液の生産を促進するからである。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、5未満の範囲の多分散度（ M_w/M_z ）を有してもよい。5未満の範囲のすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、3未満の範囲の多分

30

40

50

散度 (M_w/M_z) を有してもよく；または代替形態において、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、2未満の範囲の多分散度 (M_w/M_z) を有してもよい。本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の範囲の粘度を有してもよい。ブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の範囲のすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで4000cps未満の範囲の粘度を有してもよく；または代替形態において、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで3500cps未満の範囲の粘度を有してもよい。

10

【0023】

前記第一の成分は、第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンであってもよい。

【0024】

用語「第一のポリウレタンプレポリマー」は、本明細書において用いる場合、第一のポリウレタンプレポリマーを含有する流れを指す。前記第一のポリウレタンプレポリマーは、実質的に有機溶剤を含有せず、ならびにまた、1分子あたり少なくとも2つのイソシアネート基を有する。このような第一のウレタンプレポリマーは、本明細書において用いる場合、さらに、そのポリウレタンプレポリマー中の有機溶剤の含有量が、その第一のポリウレタンプレポリマーの総重量に基づき10重量パーセントまたはそれ以下であるポリウレタンプレポリマーを指す。有機溶剤を除去する工程を無くすために、有機溶剤の含有量は、例えば、その第一のポリウレタンプレポリマーの総重量に基づき5重量パーセントまたはそれ以下であってもよく；または代替形態において、有機溶剤の含有量は、前記第一のポリウレタンプレポリマーの総重量に基づき1重量パーセントまたはそれ以下であってもよく；またはもう1つの代替形態において、有機溶剤の含有量は、その第一のポリウレタンプレポリマーの総重量に基づき0.1重量パーセントまたはそれ以下であってもよい。

20

【0025】

本発明で使用する第一のポリウレタンプレポリマーの数平均分子量は、例えば、1,000から200,000の範囲内であってもよい。1,000から200,000のすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、前記第一のポリウレタンプレポリマーは、2,000から約20,000の範囲の数平均分子量を有してもよい。前記ポリウレタンプレポリマーは、さらに、少量のイソシアネートモノマーを含んでもよい。

30

【0026】

本発明で使用する第一のポリウレタンプレポリマーは、任意の従来から公知の方法、例えば、溶液法、ホットメルト法、またはプレポリマー混合法によって製造することができる。さらに、前記第一のポリウレタンプレポリマーは、例えば、ポリイソシアネート化合物を活性水素含有化合物 (active hydrogen-containing compounds) と反応させる方法によって製造することができ、その方法の例としては、1) 有機溶剤を使用せずにポリイソシアネート化合物をポリオール化合物と反応させる方法、および2) 有機溶剤中でポリイソシアネート化合物をポリオール化合物と反応させ、その後、溶剤を除去する方法が挙げられる。

40

【0027】

例えば、前記ポリイソシアネート化合物を、活性水素含有化合物と、20℃から120℃の範囲、または代替形態では30℃から100℃の範囲の温度で、例えば1.1:1から3:1、または代替形態では1.2:1から2:1のイソシアネート基の活性水素基に対する当量比で、反応させることができる。代替形態では、過剰量のポリオールを用いて前記プレポリマーを調製し、それによって、ヒドロキシル基を末端に有するポリマーの製

50

造を促進することができる。

【0028】

例えば、過剰なイソシアネート基を場合によってはアミノシランと反応させ、それによってその末端基をイソシアネート以外の反応性基、例えばアルコキシシリル基、に転化させることができる。

【0029】

前記第一のポリウレタンプレポリマーは、重合性アクリル、スチレンまたはビニルモノマーを希釈剤としてさらに含むことがあり、さらにまた、それを開始剤によるフリーラジカル重合によって重合することができる。

【0030】

前記ポリイソシアネート化合物の例としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレ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, 3-および1, 4-ビス(ジイソシアネートメチル)イソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、リシレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、それらの異性体、および／またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【0031】

本発明で使用する第一のポリウレタンプレポリマーを製造するために使用される活性水素含有化合物としては、例えば、比較的高い分子量を有する化合物(本明細書では、以下、第一の高分子量化合物と呼ぶ)および比較的低い分子量を有する化合物(本明細書では、以下、第一の低分子量化合物と呼ぶ)が挙げられるが、これらに限定されない。

【0032】

前記第一の高分子量化合物の数平均分子量は、例えば、300から20,000の範囲内、または代替形態では、500から5,000の範囲内であってもよい。前記第一の低分子量化合物の数平均分子量は、例えば、300未満であってもよい。これらの活性水素含有化合物は、単独で使用してもよいし、またはそれらのうちの2つまたはそれ以上の種類を併用してもよい。

【0033】

これらの活性水素含有化合物の中で、第一の高分子量化合物の例としては、脂肪族および芳香族ポリエステルポリオール(カプロラクトン系ポリエステルポリオール、種子油系ポリエステルポリオール、任意のポリエステル／ポリエーテルハイブリッドポリオールを含む)、PTMEG系ポリエーテルポリオール；ポリエーテルポリオール系エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびこれらの混合物；ポリカーボネートポリオール；ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール；ポリエステルアミドポリオール；ポリチオエーテルポリオール；ポリオレフィンポリオール、例えば、飽和または不飽和ポリブタジエンポリオールが挙げられるが、これらに限定されない。

【0034】

前記ポリエステルポリオールとして、例えばグリコールと酸の重縮合反応によって得られる、ポリエステルポリオールを使用してもよい。

【0035】

ポリエステルポリオールを得るために使用することができるグリコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタ

10

20

30

40

50

ンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、1, 3-シクロヘキサンジメタノールと1, 4-シクロヘキサンジメタノールの混合物（UNOXOL（商標）-ジオール）、水素化ビスフェノールA、ヒドロキノン、およびそれらのアルキレンオキシド付加体が挙げられるが、これらに限定されない。

【0036】

ポリエステルポリオールを得るために使用することができる酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-p, p'-ジカルボン酸、およびこれらのジカルボン酸の無水物またはエステル形成性誘導体；ならびにp-ヒドロキシ安息香酸、p-（2-ヒドロキシエトキシ）安息香酸、およびこれらのヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。

【0037】

環状エステル化合物、例えばε-カプロラクトンおよびそのコポリエステル、の開環重合反応によって得られるポリエステルも、使用することができる。

【0038】

ポリエステルポリオールは、上述のジオールおよびトリオールとヒドロキシル基含有脂肪酸メチルエステルとのエステル交換によって製造することもできる。

【0039】

ポリエーテルポリオールの例としては、少なくとも2つの活性水素原子を有する化合物、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、スクロース、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸および1, 2, 3-プロパントリチオール、のうちの1つまたはそれ以上の種類と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリンおよびテトラヒドロフランの中の1つまたはそれ以上の種類との重付加反応（polyaddition reaction）によって得られる化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0040】

ポリカーボネートポリオールの例としては、グリコール、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールおよびジエチレングリコール、とジフェニルカーボネートおよびホスゲンとの反応によって得られる化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0041】

前記活性水素含有化合物の中で、第一の低分子量化合物は、1分子あたり少なくとも2つの活性水素を有し、且つ、300未満の数平均分子量を有する化合物であり、それらの例としては、ポリエステルポリオールの原料として使用されるグリコール成分；ポリヒドロキシ化合物、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトールおよびペンタエリトリール；ならびにアミン化合物、例えば、エチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4-シクロヘキサジアミン、1,

10

20

30

40

50

2-プロパンジアミン、ヒダジン (hydazine)、ジエチレントリアミン、およびトリエチレントトラアミンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0042】

前記第一のウレタンプレポリマーは、親水基をさらに含んでもよい。用語「親水基」は、本明細書において用いる場合、アニオン性基（例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、またはリン酸基）、またはカチオン性基（例えば、第三アミノ基、または第四アミノ基）、または非イオン性親水基（例えば、エチレンオキシドの繰り返し単位から成る、もしくはエチレンオキシドの繰り返し単位と別のアルキレンオキシドの繰り返し単位から成る基）を指す。

【0043】

親水基の中では、例えば、エチレンオキシドの繰り返し単位を有する非イオン性親水基が好ましい。なぜならば、最終的に得られるポリウレタンエマルジョンが、他の種類のエマルジョンとの良好な相溶性を有するからである。カルボキシル基および／またはスルホン酸基の導入は、粒径をより小さくするために有効である。

【0044】

前記イオン性基は、中和による水への自己分散性（加工中の集塊形成に対するコロイドの安定性；輸送、保管および他の添加剤との配合中の安定性をもたらす）の一助となる親水性イオン性基としての役割を果たすことができる官能基を指す。これらの親水基は、用途特異的特性、例えば接着をもたらす場合もある。

【0045】

前記イオン性基が、アニオン性基である時、中和に使用される中和剤としては、例えば、不揮発性塩基、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム；ならびに揮発性塩基、例えば、第三アミン（例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、およびトリエタノールアミン）が挙げられ、アンモニアを使用することもできる。

【0046】

前記イオン性基が、カチオン性基である時、使用できる中和剤としては、例えば、無機酸、例えば塩酸、硫酸および硝酸；ならびに有機酸、例えばギ酸および酢酸が挙げられる。

【0047】

中和は、イオン性基を有する化合物の重合前、重合中または重合後に行うことができる。あるいは、中和は、ポリウレタン重合反応中または後に行うことができる。

【0048】

前記第一のポリウレタンプレポリマーに親水基を導入するために、1分子あたり少なくとも1つの活性水素原子を有し、且つ、上記親水基も有する化合物を、活性水素含有化合物として使用することができる。1分子あたり少なくとも1つの活性水素原子を有し、且つ、上記親水基も有する化合物の例としては、以下のものが挙げられる：

(1) スルホン酸基含有化合物、例えば、2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1, 3-フェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸、および2, 4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸、ならびにそれらの誘導体、またはそれらの共重合によって得られるポリエステルポリオール；

(2) カルボン酸含有化合物、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、および3, 4-ジアミノ安息香酸、ならびにそれらの誘導体、またはそれらの共重合によって得られるポリエステルポリオール；第三アミノ基含有化合物、例えば、メチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、およびアルキルジイソプロパノールアミン、ならびにそれらの誘導体、またはそれらの共重合によって得られるポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオール；

(3) 上記第三アミノ基含有化合物、またはそれらの誘導体、またはそれらの共重合に

10

20

30

40

50

よって得られるポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオールと、四級化剤、例えば塩化メチル、臭化メチル、ジメチルスルホン酸、ジエチルスルホン酸、塩化ベンジル、臭化ベンジル、エチレンクロロヒドリン、エチレンブROMヒドリン、エピクロロヒドリンおよびブROMブタンとの反応生成物；

(4) 非イオン性基含有化合物、例えば、ポリオキシエチレングリコールまたはポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンコポリマーグリコール（ポリマー中に少なくとも30重量パーセントのエチレンオキシド繰り返し単位および少なくとも1つの活性水素を有し、且つ、300から20,000の分子量も有する）、ポリオキシエチレンーポリオキシブチレンコポリマーグリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレンコポリマーグリコール、およびそれらのモノアルキルエーテル、またはそれらの共重合によって得られるポリエステルーポリエーテルポリオール；ならびに

10

(5) それらの組み合わせ。

【0049】

前記第二の成分は、第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、低固体含有量のポリウレタン分散液、シードラテックス、およびそれらの組み合わせから成る群より選択することができる。

【0050】

用語「第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン」は、本明細書において用いる場合、第二のポリウレタンプレポリマーを含有する流れを指す。前記第二のポリウレタンプレポリマーは、実質的に有機溶剤を含有せず、また、1分子あたり少なくとも2つのイソシアネート基を有する。このような第二のポリウレタンプレポリマーは、本明細書において用いる場合、さらに、そのポリウレタンプレポリマー中の有機溶剤の含有量が、その第二のポリウレタンプレポリマーの総重量に基づき10重量パーセントまたはそれ以下であるポリウレタンプレポリマーを指す。有機溶剤を除去する工程を無くすために、有機溶剤の含有量は、例えば、その第二のポリウレタンプレポリマーの総重量に基づき5重量パーセントまたはそれ以下であってもよく；または代替形態において、有機溶剤の含有量は、その第二のポリウレタンプレポリマーの総重量に基づき1重量パーセントまたはそれ以下であってもよく；またはもう1つの代替形態において、有機溶剤の含有量は、その第二のポリウレタンプレポリマーの総重量に基づき0.1重量パーセントまたはそれ以下であってもよい。

20

30

【0051】

本発明で使用する第二のポリウレタンプレポリマーの数平均分子量は、例えば、1,000から200,000の範囲内であってもよい。1,000から200,000のすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、前記第二のポリウレタンプレポリマーは、2,000から約20,000の範囲の数平均分子量を有してもよい。さらに、前記ポリウレタンプレポリマーは、少量のイソシアネートモノマーを含んでもよい。

【0052】

本発明で使用する第二のポリウレタンプレポリマーは、任意の従来から公知の方法、例えば、溶液法、ホットメルト法、またはプレポリマー混合法によって製造することができる。さらに、前記第二のウレタンプレポリマーは、例えば、ポリイソシアネート化合物を活性水素含有化合物と反応させる方法によって製造することができ、その方法の例としては、1) 有機溶剤を使用せずにポリイソシアネート化合物をポリオール化合物と反応させる方法、および2) 有機溶剤中でポリイソシアネート化合物をポリオール化合物と反応させ、その後、溶剤を除去する方法が挙げられる。最終プレポリマーは、NCOを末端に有する場合もあり、またはOHを末端に有する場合もある。

40

【0053】

例えば、前記ポリイソシアネート化合物を、活性水素含有化合物と、20℃から120℃の範囲、または代替形態では30℃から100℃の範囲の温度で、例えば1.1:1から3:1、または代替形態では1.2:1から2:1のイソシアネート基の活性水素基に

50

対する当量比で、反応させることができる。代替形態では、過剰量のポリオールを用いて前記プレポリマーを調製し、それによってヒドロキシル基を末端に有するポリマーの製造を促進することができる。

【0054】

例えば、過剰なイソシアネート基を場合によってはアミノシランと反応させ、それによってその末端基をイソシアネート以外の反応性基、例えばアルコキシシリル基、に転化させることができる。

【0055】

前記第二のポリウレタンプレポリマーは、重合性アクリル、スチレンまたはビニルモノマーを希釈剤としてさらに含んでもよく、さらにまた、それを開始剤によりフリーラジカル重合によって重合することができる。

10

【0056】

前記ポリイソシアネート化合物の例としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレ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, 3-および1, 4-ビス(ジイソシアネートメチル)イソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、リシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、それらの異性体、および／またはそれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0057】

本発明で使用する第二のポリウレタンプレポリマーを製造するために使用される活性水素含有化合物としては、例えば、比較的高い分子量を有する化合物(本明細書では、以下、第二の高分子量化合物と呼ぶ)および比較的低い分子量を有する化合物(本明細書では、以下、第二の低分子量化合物と呼ぶ)が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0058】

前記第二の高分子量化合物の数平均分子量は、例えば、300から20,000の範囲内、または代替形態では、500から5,000の範囲内であってもよい。前記第二の低分子量化合物の数平均分子量は、例えば、300未満であってもよい。これらの活性水素含有化合物は、単独で使用してもよいし、またはそれらのうちの2つまたはそれ以上の種類を併用してもよい。

【0059】

これらの活性水素含有化合物の中で、第二の高分子量化合物の例としては、脂肪族および芳香族ポリエステルポリオール(カプロラクトン系ポリエステルポリオール、種子油系ポリエステルポリオール、任意のポリエステル／ポリエーテルハイブリッドポリオールを含む)、PTMEG系ポリエーテルポリオール；ポリエーテルポリオール系エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびこれらの混合物；ポリカーボネートポリオール；ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール；ポリエステルアミドポリオール；ポリチオエーテルポリオール；ポリオレフィンポリオール、例えば、飽和または不飽和ポリブタジエンポリオールが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0060】

前記ポリエステルポリオールとして、例えばグリコールと酸の重縮合反応によって得られる、ポリエステルポリオールを使用してもよい。

【0061】

50

ポリエステルポリオールを得るために使用することができるグリコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、1, 3-シクロヘキサジメタノールと1, 4-シクロヘキサジメタノールの混合物（UNOXOL（商標）-ジオール）、水素化ビスフェノールA、ヒドロキノン、およびそれらのアルキレンオキシド付加体が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0062】

ポリエステルポリオールを得るために使用することができる酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-p, p'-ジカルボン酸、およびこれらのジカルボン酸の無水物またはエステル形成性誘導体；ならびにp-ヒドロキシ安息香酸、p-（2-ヒドロキシエトキシ）安息香酸、およびこれらのヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0063】

環状エステル化合物、例えばε-カプロラクトンおよびそのコポリエステル、の開環重合反応によって得られるポリエステルも、使用することができる。

【0064】

ポリエステルポリオールは、上述のジオールおよびトリオールとヒドロキシル基含有脂肪酸メチルエステルとのエステル交換によって製造することもできる。

【0065】

ポリエーテルポリオールの例としては、少なくとも2つの活性水素原子を有する化合物、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、スクロース、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸および1, 2, 3-プロパントリチオール、のうちの1つまたはそれ以上の種類と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリンおよびテトラヒドロフランの中の1つまたはそれ以上の種類との重付加反応によって得られる化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0066】

ポリカーボネートポリオールの例としては、グリコール、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよびジエチレングリコール、とジフェニルカーボネートおよびホスゲンとの反応によって得られる化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0067】

前記活性水素含有化合物の中で、第二の低分子量化合物は、1分子あたり少なくとも2つの活性水素を有し、且つ、300未満の数平均分子量を有する化合物であり、それらの例としては、ポリエステルポリオールの原料として使用されるグリコール成分；ポリヒドロキシ化合物、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトールおよびペンタエリトリトール；ならびにアミン化合物、例えば、エチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル

50

ー4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、ヒダジン (hydrazine)、ジエチレントリアミン、およびトリエチレンテトラアミンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0068】

前記第二のウレタンプレポリマーは、親水基をさらに含む。用語「親水基」は、本明細書において用いる場合、アニオン性基（例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、またはリン酸基）、またはカチオン性基（例えば、第三アミノ基、または第四アミノ基）、または非イオン性親水基（例えば、エチレンオキシドの繰り返し単位から成る基、もしくはエチレンオキシドの繰り返し単位と別のアルキレンオキシドの繰り返し単位から成る基）を指す。

10

【0069】

親水基の中では、例えば、エチレンオキシドの繰り返し単位を有する非イオン性親水基が好ましい。なぜならば、最終的に得られるポリウレタンエマルジョンが、他の種類のエマルジョンとの良好な相溶性を有するからである。カルボキシル基および／またはスルホン酸基の導入は、粒径をより小さくするために有効である。

【0070】

前記イオン性基は、中和による水への自己分散性（加工中の集塊形成に対するコロイドの安定性；輸送、保管および他の添加剤との配合中の安定性をもたらす）の一助となる親水性イオン性基としての役割を果たすことができる官能基を指す。これらの親水基は、用途特異的特性、例えば接着をもたらす場合もある。

20

【0071】

前記イオン性基が、アニオン性基である時、中和に使用される中和剤としては、例えば、不揮発性塩基、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム；ならびに揮発性塩基、例えば、第三アミン（例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、およびトリエタノールアミン）が挙げられ、アンモニアを使用することもできる。

【0072】

前記イオン性基が、カチオン性基である時、使用できる中和剤としては、例えば、無機酸、例えば塩酸、硫酸および硝酸；ならびに有機酸、例えばギ酸および酢酸が挙げられる。

30

【0073】

中和は、イオン性基を有する化合物の重合前、重合中または重合後に行うことができる。あるいは、中和は、ポリウレタン重合反応中または後に行うことができる。

【0074】

前記第二のポリウレタンプレポリマーに親水基を導入するために、1分子あたり少なくとも1つの活性水素原子を有し、且つ、上記親水基も有する化合物を、活性水素含有化合物として使用することができる。1分子あたり少なくとも1つの活性水素原子を有し、且つ、上記親水基も有する化合物の例としては、以下のものが挙げられる：

(1) スルホン酸基含有化合物、例えば、2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1, 3-フェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸、および2, 4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸、ならびにそれらの誘導体、またはそれらの共重合によって得られるポリエステルポリオール；

40

(2) カルボン酸含有化合物、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、および3, 4-ジアミノ安息香酸、ならびにそれらの誘導体、またはそれらの共重合によって得られるポリエステルポリオール；第三アミノ基含有化合物、例えば、メチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、およびアルキルジイソプロパノールアミン、ならびにそれらの誘導体、またはそれらの共重合によって得られるポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオール；

50

(3) 上記第三アミノ基含有化合物、またはそれらの誘導体、またはそれらの共重合によって得られるポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオールと、四級化剤、例えば塩化メチル、臭化メチル、ジメチルスルホン酸、ジエチルスルホン酸、塩化ベンジル、臭化ベンジル、エチレンクロロヒドリン、エチレンポリモヒドリン、エピクロロヒドリンおよびブロモブタンとの反応生成物；

(4) 非イオン性基含有化合物、例えば、ポリオキシエチレングリコールまたはポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンコポリマーグリコール（ポリマー中に少なくとも30重量パーセントのエチレンオキシド繰り返し単位および少なくとも1つの活性水素を有し、且つ、300から20,000の分子量も有する）、ポリオキシエチレンーポリオキシブチレンコポリマーグリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレンコポリマーグリコール、およびそれらのモノアルキルエーテル、またはそれらの共重合によって得られるポリエステルーポリエーテルポリオール；ならびに

(5) それらの組み合わせ。

【0075】

用語「低固体含有量のポリウレタン分散液」は、本明細書において用いる場合、そのポリウレタン分散液の総重量に基づき60重量パーセント未満のポリウレタン粒子を含有するポリウレタン分散液を指す。60重量パーセント未満の範囲のすべての個々の値およびサブ範囲、例えば、50重量パーセント未満または代替形態では40重量パーセント未満、をここに包含し、本明細書に開示する。前記低固体含有量のポリウレタン分散液は、体積平均粒径（直径）を有してもよく、例えば、前記低固体含有量のポリウレタン分散液は、0.04から5.0マイクロメートルの範囲の体積平均粒径（直径）を有してもよい。0.04から5.0マイクロメートルのすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、前記低固体含有量のポリウレタン分散液は、0.07から1.0マイクロメートルの体積平均粒径（直径）を有してもよく、または代替形態において、前記低固体含有量のポリウレタン分散液は、0.08から0.2マイクロメートルの体積平均粒径（直径）を有してもよい。前記低固体含有量のポリウレタン分散液は、任意の多分散度を有することができ、例えば、前記低固体含有量のポリウレタン分散液は、1から20の範囲の多分散度を有してもよい。1から20のすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、前記低固体含有量のポリウレタン分散液は、1から10の範囲の多分散度を有してもよく、または代替形態において、前記低固体含有量のポリウレタン分散液は、1から2の範囲の多分散度を有してもよい。任意の従来の方法を利用して、前述の低固体含有量のポリウレタン分散液を製造することができる。

【0076】

用語「シードラテックス」は、本明細書において用いる場合、ポリオレフィン、例えばポリエチレンおよびポリプロピレン、エポキシ、シリコーン、スチレン、アクリレート、ブタジエン、イソプレン、ビニルアセテートまたはそれらのコポリマー、の分散液、懸濁液、エマルジョンまたはラテックスを指す。用語「シードラテックス」は、本明細書において用いる場合、さらに、例えば、ポリビニルアセテート、ポリエチレンービニルアセテート、ポリアクリル酸系またはポリアクリル酸系ースチレン系のエマルジョン；ポリスチレンーブタジン、ポリアクリロニトリルーブタジンまたはポリアクリル酸系ーブタジエンのラテックス；ポリエチレンおよびポリオレフィンアイオノマーの水性分散液；またはポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、それらのコポリマーまたはそれらのアロイの様々な水性分散液を指してもよい。前記シードラテックスは、任意の体積平均粒径（直径）を有してもよい。例えば、前記シードラテックスは、0.05から5.0マイクロメートルの範囲の体積平均粒径（直径）を有してもよい。0.05から5.0マイクロメートルのすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、前記シードラテックスは、0.07から1.0マイクロメートルの範囲の体積平均粒径（直径）を有してもよく、または代替形態において、前記シードラテックスは、0.08から0.2マイクロメートルの範囲の体積平均粒径（直径）を有してもよい。前

記シードラテックスは、二峰性の粒径分布を有する場合もあり、または多峰性の粒径分布を有する場合もある。前記シードラテックスは、任意の多分散度を有してもよく、例えば、前記シードラテックスは、1から20の範囲の多分散度を有してもよい。1から20のすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、シードラテックスは、1から10の範囲の多分散度を有してもよく、または代替形態において、前記シードラテックスは、2までの範囲の多分散度を有してもよい。任意の従来の方法を利用して、そのような分散液、懸濁液、エマルジョンまたはラテックスを製造することができる。そのような従来の方法としては、乳化重合、懸濁重合、マイクロエマルジョン重合、ミニエマルジョン重合または分散重合が挙げられるが、これらに限定されない。

【0077】

用語「界面活性剤」は、本明細書において用いる場合、水もしくは水溶液に溶解した時に表面張力を低下させる、または二液間のもしくは液体と固体の間の界面張力を低下させる、任意の化合物を指す。本発明の実施の際に安定した分散液を調製するために有用な界面活性剤は、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、双性イオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤であってもよい。アニオン性界面活性剤の例としては、スルホネート、カルボキシレートおよびホスフェートが挙げられるが、これらに限定されない。カチオン性界面活性剤の例としては、第四アミンが挙げられるが、これに限定されない。非イオン性界面活性剤の例としては、エチレンオキシドを含有するブロックコポリマーおよびシリコーン界面活性剤、例えばエトキシ化アルコール、エトキシ化脂肪酸、ソルビタン誘導体、ラノリン誘導体、エトキシ化ノニルフェノールまたはアルコキシ化ポリシロキサンが挙げられるが、これらに限定されない。さらに、前記界面活性剤は、外部界面活性剤である場合もあり、または内部界面活性剤である場合もある。外部界面活性剤は、分散液調製中に化学反応してポリマーにならない界面活性剤である。ここで有用な外部界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸の塩、およびラウリルスルホン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。内部界面活性剤は、分散液調製中に化学反応してポリマーになる界面活性剤である。ここで有用な内部界面活性剤の例としては、2, 2-ジメチロールプロピオン酸およびその塩、第四アンモニウム塩、ならびに親水性化学種、例えばポリエチレンオキシドポリオールが挙げられるが、これらに限定されない。

【0078】

ポリウレタンプレポリマーは、典型的に、連鎖延長剤によって連鎖延長される。ポリウレタン調製分野の通常の技術者に有用であることが知られている任意の連鎖延長剤を本発明に伴って使用することができる。そのような連鎖延長剤は、典型的に、30から500の分子量を有し、且つ、少なくとも2つの活性水素含有基を有する。ポリアミンが連鎖延長剤の好ましい類である。他の材料、特に水は、鎖長を延長する機能を果たすことができ、そのため本発明のための連鎖延長剤である。連鎖延長剤は、水または水とアミン（例えば、アミノ化ポリプロピレングリコール、例えばHuntsman Chemical CompanyからのJeffamine D-400、アミノエチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1, 5-ジアミノ-3-メチルーペンタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、トリエチレンペンタアミン、エタノールアミン、その立体異性形のうちのいずれかでのリシンおよびそれらの塩、ヘキサンジアミン、ヒドラジンならびにピペラジンなど）との混合物であることが好ましい。本発明の実施の際、連鎖延長剤は、水中の連鎖延長剤の溶液として使用することができる。

【0079】

本発明で使用する連鎖延長剤の例としては、水、ジアミン、例えばエチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、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、アミノエチルエタノールアミン、アミノプロピルエタノールアミン、アミノヘキシルエタノールアミン

、アミノエチルプロパノールアミン、アミノプロピルプロパノールアミン、およびアミノヘキシルプロパノールアミン；ポリアミン、例えばジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、およびトリエチレントトラアミン；ヒドラジン；酸ヒドラジドが挙げられる。これらの連鎖延長剤を単独で使用してもよいし、または併用してもよい。

【0080】

本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、連続法によって製造することができ、または代替形態では、バッチ法によって製造することができる。

【0081】

製造において、超高固体含有量のポリウレタン分散液の製造方法は、以下の工程を含む：（１）第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンを含む、第一の流れを供給する工程；（２）第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、ポリウレタン分散液、シードラテックスエマルジョンまたはそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相（media phase）である、第二の流れを供給する工程；（３）場合によっては連鎖延長剤の存在下で、前記第一の流れと前記第二の流れを連続的に合流させる工程；（４）それによって、ポリウレタン分散液（その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき固体の少なくとも60重量パーセントの固体含有量、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を有する）を形成する工程。

【0082】

代替製造において、超高固体含有量のポリウレタン分散液の製造方法は、以下の工程を含む：（１）第一のポリウレタンプレポリマーまたはポリウレタンプレポリマー流である、第一の流れを供給する工程；（２）媒体相である、第二の流れを供給する工程；（３）場合によっては（optionally）界面活性剤の存在下、10℃から70℃の範囲の温度で前記第一の流れと前記第二の流れを互いに連続的に合流させる工程（この場合、前記第一の流れの第二の流れに対する比は、0.1から0.6の範囲であり、前記界面活性剤は、場合によっては、前記第一の流れと前記第二の流れと該界面活性剤の総重量に基づき0.1から3.0パーセントの濃度範囲で存在する）；（４）それによって、超高固体含有量のポリウレタン分散液（この場合、前記超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき固体の少なくとも60重量パーセントの固体含有量、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を、少なくとも有する）を形成する工程。

【0083】

図1を参照して、第一のポリウレタンプレポリマーを含む第一の流れ、場合によっては界面活性剤、および場合によっては水をミキサー、例えばOAKS MixerまたはIKA Mixerに供給し、その間に（while）、第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、ポリウレタン分散液、シードラテックスエマルジョンおよび／またはそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相を含む第二の流れをそのミキサーに供給する。第一の流れおよび第二の流れを、場合によっては連鎖延長剤、希釈水および／またはそれらの組み合わせの存在下で、互いに合流させる。前記第一の流れを、高剪断速度混合によって前記第二の流れに乳化させ、それによって本発明の超高固体含有量のポリウレタン分散液を形成する。

【0084】

図2を参照して、第一のポリウレタンプレポリマーを含む第一の流れ、界面活性剤、および水を、10℃から70℃の範囲の温度で、約0.3から0.5の範囲の第一ポリウレタンプレポリマーの水に対する重量比で、ミキサー、例えば、OAKSミキサーまたはIKAミキサーに供給する。本発明の超高固体含有量のポリウレタン分散液の形成を促進するために十分な剪断速度を与える。場合によっては、連鎖延長剤、希釈水および／またはそれらの組み合わせをそのミキサーにさらに供給し、第一の流れと合流させ、それによって本発明の超高固体含有量のポリウレタン分散液を形成する。

【0085】

図3を参照して、第一のポリウレタンプレポリマー、場合によっては界面活性剤、および場合によっては水を第一のミキサー、例えばOAKS MixerまたはIKA Mixerに供給し、それによって、第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンである第一の流れを形成する。第二のポリウレタンプレポリマー、場合によっては界面活性剤、および場合によっては水を第二のミキサー、例えばOAKS MixerまたはIKA Mixerに供給し、それによって、第二のポリウレタンプレポリマーまたは第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョンである第二の流れを形成する。その第一の流れと第二の流れを第三のミキサー、例えばOAKS MixerまたはIKA Mixerに供給し、場合によっては連鎖延長剤、希釈水またはそれらの組み合わせの存在下で、互いに合流させ、それによって本発明の超高固体含有量のポリウレタン分散液を形成する。

10

【0086】

本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、他の分散液に比べて短い期間で乾燥させることができる。さらに、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、25パーセント未満の範囲の収縮率を有してもよい。25パーセント未満のすべての個々の値およびサブ範囲をここに包含し、本明細書に開示する。例えば、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、22パーセント未満の範囲の収縮率を有してもよく、または代替形態において、本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、20パーセント未満の範囲の収縮率を有してもよい。

20

【0087】

本超高固体含有量のポリウレタン分散液は、接着剤、バインダー、エラストマー、コーティング、塗料、バリヤコーティング、発泡品、および／または医療用物品をはじめとする様々な用途において使用することができるが、これらに限定されない。例示的物品は、本発明の超高固体含有量のポリウレタン分散液から成り得る。

【0088】

製造において、物品を製造するための方法は、以下の工程を含む：(1) 第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンを含む、第一の流れを供給する工程；(2) 第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、ポリウレタン分散液、シードラテックスエマルジョンまたはそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相である、第二の流れを供給する工程；(3) 場合によっては連鎖延長剤の存在下で、その第一の流れと第二の流れを連続的に合流させる工程；(4) それによって、ポリウレタン分散液（その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき固体の少なくとも60重量パーセントの固体含有量、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を有する）を形成する工程；(5) その分散液を基体（substrate）に塗布する工程；(6) その分散液を部分的にまたは完全に乾燥させる工程；および(7) それによって、物品を形成する工程。

30

【0089】

代替製造において、物品を製造するための方法は、以下の工程を含む：(1) 第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンを含む、第一の流れを供給する工程；(2) 第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、ポリウレタン分散液、シードラテックスエマルジョンまたはそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相である、第二の流れを供給する工程；(3) 場合によっては連鎖延長剤の存在下で、その第一の流れと第二の流れを連続的に合流させる工程；(4) それによって、ポリウレタン分散液（その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき固体の少なくとも60重量パーセントの固体含有量、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル#4を使用して21℃、20rpmで5000cps未満の粘度を有する）を形成する工程；(5) その分散液を起泡させる工程；(6) フォーム（foam）を形成する工程；(7) そのフォームを部分的にまたは完全に

40

50

乾燥させる工程；および（８）それによって、物品を形成する工程。

【００９０】

超高固体含有量のポリウレタン分散液を製造するための代替方法は、以下の工程を含む：（１）第一のポリウレタンプレポリマーまたは第一のポリウレタンプレポリマーエマルジョンを含む、第一の流れを供給する工程；（２）第二のポリウレタンプレポリマー、第二のポリウレタンプレポリマーエマルジョン、ポリウレタン分散液、シードラテックスエマルジョンまたはそれらの組み合わせから成る群より選択される媒体相である、第二の流れを供給する工程；（３）場合によっては連鎖延長剤の存在下で、その第一の流れと第二の流れを、第一の流れの固体含有量対第二の流れの固体含有量に基づき１：９から９：１の比率で、連続的に合流させる工程；（４）それによって、ポリウレタン分散液（その超高固体含有量のポリウレタン分散液の総重量に基づき固体の少なくとも６０重量パーセントの固体含有量、およびブルックフィールド粘度計を用いスピンドル＃４を使用して２１℃、２０rpmで５０００cps未満の粘度を有する）を形成する工程。

10

【００９１】

（実施例）

以下、発明実施例および比較例を示すことによって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は、勿論、これらの実施例に限定されない。

【００９２】

本発明の実施例１～８および比較例Ａは、以下の手順に従って調製した。

【００９３】

ポリウレタンプレポリマー合成

８１０グラムのＴｏｎｅ ２２４１（２０００の分子量を有するカプロラクトン系ポリエステルポリオール）、２０グラムのＣａｒｂｏｗａｘ １０００（１０００の分子量を有するポリエチレンオキシド）、１０グラムのＭＰＥＧ－９５０（９５０の分子量を有するポリエチレングリコールモノオール）をフラスコの中で６０℃で軽度に攪拌しながら混合した。上述の成分すべてを溶融した後、１６０グラムのＩＰＤＩ（イソホロンジイソシアネート）をその混合物に攪拌しながら徐々に添加した。温度を９０℃に上昇させ、その混合物をさらに９時間攪拌した。得られたポリウレタンプレポリマーは、ＮＣＯを２．４４重量パーセント含んだ。

20

【００９４】

シードラテックスの形成

異なる量の固体を有する３つのアクリレートラテックスを利用して、本発明の発明実施例を調製した。第一のアクリレートラテックスは、そのアクリレートラテックスの総重量に基づき５６．２重量パーセントの固体を含むＵＣＡＲ １６３Ｓであった。第二のアクリレートラテックスは、そのアクリレートラテックスの総重量に基づき６１．３重量パーセントの固体を含むＵＣＡＲ １６９Ｓであった。第三のアクリレートラテックスは、そのアクリレートラテックスの総重量に基づき６５．６重量パーセントの固体を含むＵＣＡＲ ９１９２であった。

30

【実施例１】

【００９５】

３０グラムの上記ポリウレタンプレポリマーを高剪断混合装置に供給し、そこでそれを１００グラムの第一のアクリレートラテックス、ＵＣＡＲ １６３Ｓ、に乳化させた。得られた超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その分散液の総重量に基づき、一切のフィラー重量を除いて６９重量パーセントの固体粒子を含んだ。この超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用い、＃４スピンドルを使用して２１℃、２０rpmで１９００cpsの粘度、および＃４スピンドルを使用して２１℃、５０rpmで１２４８cpsの粘度を有した。

40

【実施例２】

【００９６】

４０グラムの上記ポリウレタンプレポリマーを高剪断混合装置に供給し、そこでそれを

50

100グラムの第一のアクリレートラテックス、UCAR 163S、に乳化させた。得られた超高固体含有量のポリウレタン分散液は、二峰性粒径および非常に広い粒径分布を有した。この得られた超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その分散液の総重量に基づき、一切のフィラー重量を除いて69重量パーセントの固体粒子を含んだ。この超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用い#4スピンドルを使用して21℃、20rpmで1380cpsの粘度、およびブルックフィールド粘度計を用い#4スピンドルを使用して21℃、50rpmで950cpsの粘度を有した。ウレタンのアクリレートに対する最終比は、0.35であった。

【実施例3】

【0097】

40グラムの上記ポリウレタンプレポリマーを高剪断混合装置に供給し、そこでそれを100グラムの第二のアクリレートラテックス、UCAR 169S、に乳化させた。得られた超高固体含有量のポリウレタン分散液は、二峰性粒径および非常に広い粒径分布を有した。この得られた超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その分散液の総重量に基づき、一切のフィラー重量を除いて73.5重量パーセントの固体粒子を含んだ。この超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用い、#4スピンドルを使用して21℃、20rpmで2720cpsの粘度、および#4スピンドルを使用して21℃、50rpmで1852cpsの粘度を有した。ウレタンのアクリレートに対する最終比は、0.39であった。

【実施例4】

【0098】

19グラムの上記ポリウレタンプレポリマーを高剪断混合装置に供給し、そこでそれを100グラムの第一のアクリレートラテックス、UCAR 9192、に乳化させた。得られた超高固体含有量のポリウレタン分散液は、二峰性粒径および非常に広い粒径分布を有した。この得られた超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その分散液の総重量に基づき、一切のフィラー重量を除いて71重量パーセントの固体粒子を含んだ。この超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用い、#4スピンドルを使用して21℃、20rpmで1430cpsの粘度、およびブルックフィールド粘度計を用い、#4スピンドルを使用して21℃、50rpmで888cpsの粘度を有した。ウレタンのアクリレートに対する最終比は、0.26であった。

【実施例5】

【0099】

22グラムの上記ポリウレタンプレポリマーを高剪断混合装置に供給し、そこでそれを100グラムの第一のアクリレートラテックス、UCAR 9192、に乳化させた。得られた超高固体含有量のポリウレタン分散液は、二峰性粒径および非常に広い粒径分布を有した。この得られた超高固体含有量のポリウレタン分散液は、その分散液の総重量に基づき、一切のフィラー重量を除いて74.5重量パーセントの固体粒子を含んだ。この超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用い、#4スピンドルを使用して21℃、20rpmで2330cpsの粘度、およびブルックフィールド粘度計を用い、#4スピンドルを使用して21℃、50rpmで1512cpsの粘度を有した。ウレタンのアクリレートに対する最終比は、0.28であった。

【実施例6】

【0100】

上記ポリウレタンプレポリマー、界面活性剤としてのBioteerge AS-40（アルファオレフィンスルホネートのナトリウム塩）、および水を、約52℃の温度、0.39のポリウレタンプレポリマー対水比でミキサーに供給した。前記界面活性剤は、その界面活性剤の総重量に基づき2重量パーセントの固体を含んだ。超高固体含有量のポリウレタン分散液の形成を促進するために十分な剪断速度を与えた。最終分散液は、その分散液の総重量に基づき64重量パーセントの固体を含んだ。この超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用い#3スピンドルを使用して28℃、20

r p mで3 0 0 0 c p sの粘度を有した。

【実施例 7】

【0 1 0 1】

第一のポリウレタンプレポリマー、界面活性剤としてのB i o t e r g e A S - 4 0（アルファオレフィンスルホネートのナトリウム塩）、および水を、十分な剪断下で第一のミキサーに供給し、それによって第一の流れを形成した。前記界面活性剤は、その界面活性剤の総重量に基づき2重量パーセントの固体を含んだ。第二のポリウレタンプレポリマー、界面活性剤としてのB i o t e r g e A S - 4 0（アルファオレフィンスルホネートのナトリウム塩）、および水を、十分な剪断下で第二のミキサーに供給し、それによって第二の流れを形成した。前記界面活性剤は、その界面活性剤の総重量に基づき2重量パーセントの固体を含んだ。前記第一の流れおよび第二の流れを第三のミキサーに供給し、十分な剪断下で互いに合流させ、それによって本発明の超高固体含有量のポリウレタン分散液を形成した。最終分散液は、粒子の30パーセントが0.3から3.0マイクロメートルの平均体積粒径（直径）を有し、粒子の70パーセントが1.5マイクロメートルの平均体積粒径（直径）を有する、二峰性粒径分布を有した。この超高固体含有量のポリウレタン分散液は、ブルックフィールド粘度計を用い#3スピンドルを使用して28℃、20 r p mで1 9 5 1 c p sの粘度を有した。

【実施例 8】

【0 1 0 2】

第一の流れは、以下の手順に従って製造した。その第一のポリウレタンプレポリマーの重量に基づき17重量パーセントのI P D I、80重量パーセントのT o n e 2 4 4 1（2000の分子量を有するカプロラクトン系ポリエステルポリオール）、1.5重量パーセントのC a r b o w a x 1 0 0 0（1000の分子量を有するポリエチレンオキシド）および1.5重量パーセントのM P E G 9 5 0（950の分子量を有するポリエチレングリコールモノオール）を使用し、8～9時間、約90℃で、I P D I（イソホロンジイソシアネート）およびT o n e 2 2 4 1に基づく第一の代替ポリウレタンプレポリマーを調製した。得られた第一の代替ポリウレタンプレポリマーは、その第一の代替ポリウレタンプレポリマーの総重量に基づき2.7重量パーセントの末端N C Oを含んだ。この第一の代替ポリウレタンプレポリマーを第一の流れとして使用した。

【0 1 0 3】

第二の流れは、以下の手順に従って製造した。30重量パーセントのM D I（ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート）、56重量パーセントのV o r a n o l 9 2 8 7および2重量パーセントのM P E G 9 5 0を使用して、第二の代替ポリウレタンプレポリマーを調製した。得られた第二の代替ポリウレタンプレポリマーは、その第二の代替ポリウレタンプレポリマーの重量に基づき約6.9重量パーセントの末端N C Oを含んだ。その後、この第二のポリウレタンプレポリマーを、アニオン性界面活性剤、すなわちドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、の存在下、高剪断連続分散法を用いて乳化させ、J e f f a m i n e D 2 3 0を連鎖延長剤として使用して連鎖延長した。この第一の流れのポリウレタン分散液の平均粒径（直径）は、約0.3マイクロメートルであり、およびそれは、第二の流れのポリウレタン分散液の重量に基づき、一切の追加のフィラーを除いて約56重量パーセントの固体を含んだ。

【0 1 0 4】

ミキサー内で前記第一の流れと第二の流れを異なる比率で互いに合流させ、それによって第一の流れを第二の流れに乳化させ、およびそれによって、表Iに示すとおりの下記本発明の超高固体含有量のポリウレタン分散液A～D製造した。

【実施例 9】

【0 1 0 5】

表I Iに比較配合物として配合物aおよびbと示す、水性アクリルラテックス（waterborne acrylic latex）を使用するシーラントおよびコーキング剤配合物、ならびに表I Iに本発明の配合物として配合物c～eと示す、本発明の超高固体含有量の分散液を調製し

10

20

30

40

50

た。これらのシーラント／コーキング剤配合物は、1.5の顔料（炭酸カルシウム）対ポリマー（アクリレートまたは（ウレタンとアクリレート））比を有した。これらのアクリル系コーキング剤をコーキング用途に利用した。それらの結果も表 I I に示す。

【実施例 10】

【0106】

高固体ポリウレタン／ポリオレフィンハイブリッド分散液を連続機械分散法によって調製した。このプレポリマー組成物は、以下のものを含んだ：21グラムの I P D I、66.2グラムの V o r a n o l 9287A（ポリエーテルポリオール、分子量2000のジオール。12.5%がエチレンオキシドでキャップされている）、8グラムの C a r b o w a x 1000、3グラムのポリエチレンオキシドモノオール（M P E G 950）、4グラムのジイソプロピレングリコール、および8グラムの V o r a n o l P 425（ポリエーテルポリオール、分子量425のジオール）。最終イソシアネートの%NCOは、約3.4重量パーセントであった。

10

【0107】

50.1%固体含有量および約1マイクロメートルの平均粒径を有する、D o w C h e m i c a l C o m p a n y から入手できるエチレンープロピレン系分散液（P O D）を使用した。約75%のKOHで中和したアニオン性界面活性剤を、このエチレンープロピレン系分散液の調製において使用した。

【0108】

50gの上記プレポリマーを、295gのエチレンープロピレン系分散液に、高剪断混合（3000rpm）下で連続供給した。最終分散液は、低い粘度（<1000cps）を有し、残留物および凝塊を有さなかった。第二の実験では、50gの前記プレポリマーを高剪断下で186.2gのエチレンープロピレン系分散液に供給した。その最終ハイブリッド分散液は、わずかに濃稠（<2000cps）であったが、依然として注入可能であり、ろ過可能であった。これらの実験における比率は、それぞれ、75：25 P O D：P U Dおよび65：35 P O D：P U Dであった。これらの最終ハイブリッド分散液の固体含有量は、それぞれ、63および65重量パーセントであった。

20

【0109】

（比較例 A）

397nmの平均体積粒径（直径）を有する一峰性粒径分布を有するポリウレタン分散液を調製した。この比較分散液は、その分散液の総重量に基づき64重量パーセントの固体を含んだ。粒径分布は考慮に入れなかった。最終分散液は、ブルックフィールド粘度計を用い、スピンドル#3を使用して21℃、20rpmで5000cpsより大きい非常に高い粘度を有した。

30

【0110】

本発明は、本発明の精神および本質的特性から逸脱することなく、他の形態で実施することができ、従って、上記の明細書ではなく添付の特許請求の範囲を、本発明の範囲を示すものとして参照すべきである。

【0111】

試験方法

試験法としては、以下のものが挙げられる：

体積平均粒径（直径）および粒径分布は、動的光散乱（C o u l t e r L S 230）によって測定した。

【0112】

粘度は、ブルックフィールド粘度計によって測定した。

【0113】

イソシアネート含有量（NCOパーセント）は、M e t e r T o l e d o D L 58を使用して決定した。

40

【表 1】

表 I

分散液 サンプル番号	第一の流れ（グ ラムでの重量）	第二の流れ（グ ラムでの重量）	分散液の固体含 有量（重量パー セント）	粘度（ブルックフィールド粘度 計を用い、スピンドル# 4 を使 用した 2 1℃、2 0 r p m での c p s）
A	150	200	74.8	<3000
B	125	200	73.0	<3000
C	100	200	70.7	<3000
D	20	200	60.0	<3000

10

【表 2】

表 I I

配合物番号	配合物	収縮率（%）（± 1 %）（約 2 1℃および約 5 0 %湿度で乾 燥）
a	UCAR 169S	25
b	UCAR 163S	28
c	実施例 1 の分散液	22
d	実施例 2 の分散液	20
e	実施例 3 の分散液	17

20

【図 1】

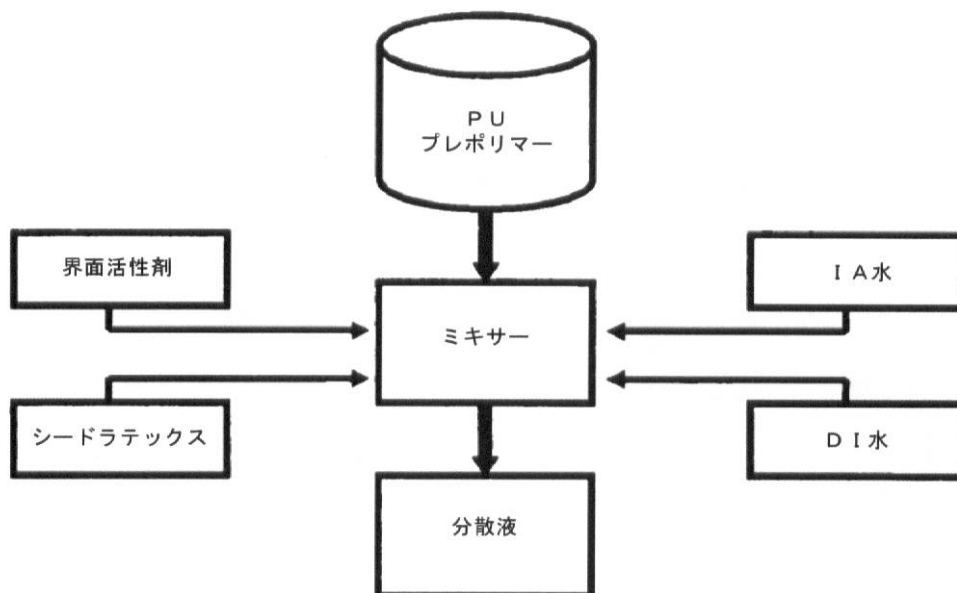


図 1

【図 2】

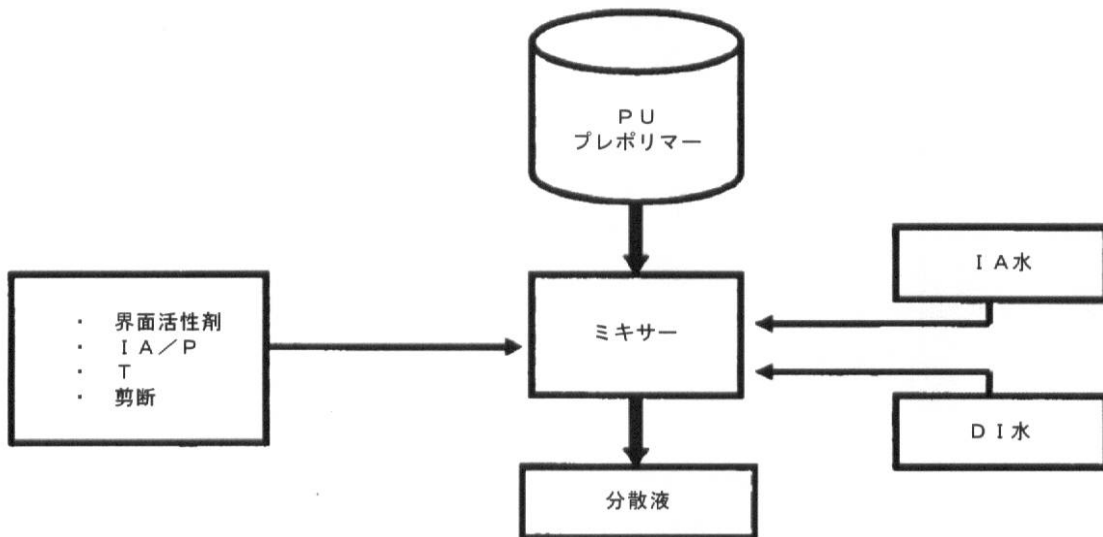


図 2

【図 3】

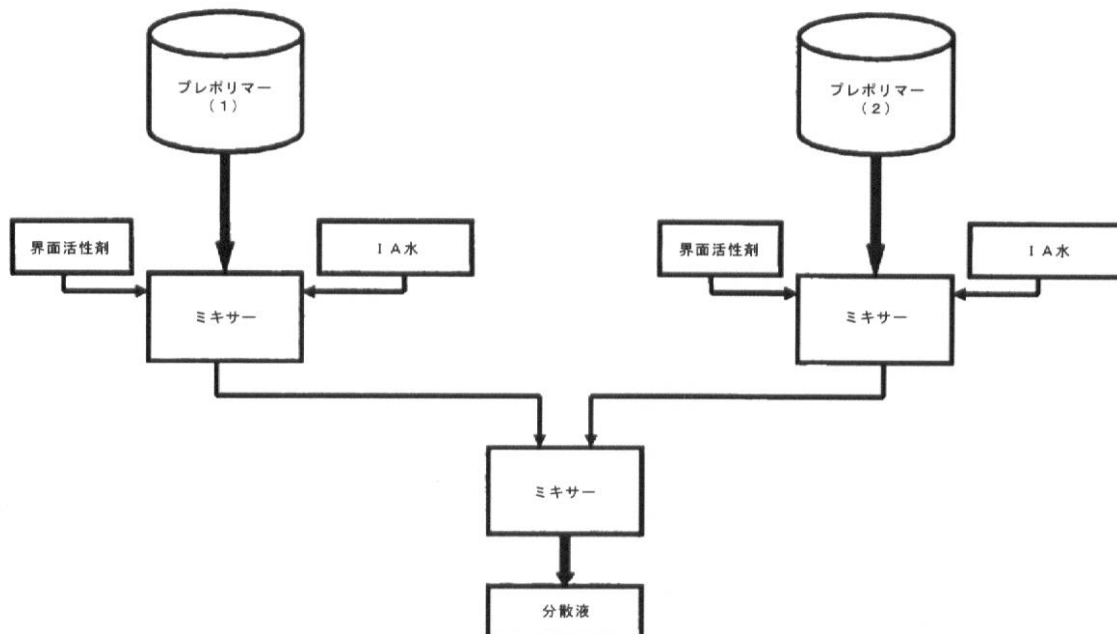


図 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/088194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/12 C08G18/28 C08G18/40 C08G18/42 C08G18/48
 C09J175/04 C08G18/62 C08J3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C09J

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	US 2006/128885 A1 (RISCHE THORSTEN [DE] ET AL) 15 June 2006 (2006-06-15) paragraph [0010] paragraphs [0010] - [0012], [0068] - [0071] examples 2,5	8-15,18
A	US 4 783 502 A (FALER DENNIS L [US] ET AL) 8 November 1988 (1988-11-08) examples I,II	1-18
A	US 6 087 440 A (SKAGGS KENNETH W [US] ET AL) 11 July 2000 (2000-07-11) column 1, line 39 - column 2, line 10 column 5, line 9 - column 6, line 11 column 6, line 17 - column 7, line 7 claim 1	1-18

☒ 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.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2008

Date of mailing of the international search report

19/08/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, Ute

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/088194

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 162 409 A (BAYER AG [DE]) 27 August 1969 (1969-08-27) page 1, line 54 - page 2, line 73 page 3, line 64 - page 4, line 11 example 1 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2007/088194

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006128885 A1	15-06-2006	BR P10505497 A	12-09-2006
		CA 2529349 A1	13-06-2006
		CN 1800232 A	12-07-2006
		DE 102004060139 A1	29-06-2006
		EP 1669382 A2	14-06-2006
		JP 2006199935 A	03-08-2006
		KR 20060066656 A	16-06-2006
		MX PA05013370 A	15-06-2006
US 4783502 A	08-11-1988	AU 2643188 A	06-07-1989
		CA 1322803 C	05-10-1993
		DE 3889880 D1	07-07-1994
		DE 3889880 T2	05-01-1995
		EP 0320690 A2	21-06-1989
		ES 2056878 T3	16-10-1994
		JP 2000611 A	05-01-1990
		MX 164777 B	23-09-1992
US 6087440 A	11-07-2000	AT 234874 T	15-04-2003
		AU 769772 B2	05-02-2004
		AU 2757900 A	04-09-2000
		BR 0010036 A	02-01-2002
		CA 2362158 A1	24-08-2000
		CN 1340068 A	13-03-2002
		DE 60001723 D1	24-04-2003
		DE 60001723 T2	18-12-2003
		DK 1169368 T3	14-07-2003
		EP 1169368 A1	09-01-2002
		ES 2193052 T3	01-11-2003
		JP 2002537424 T	05-11-2002
		PL 349283 A1	15-07-2002
		PT 1169368 T	31-07-2003
		TW 524811 B	21-03-2003
		WO 0049062 A1	24-08-2000
GB 1162409 A	27-08-1969	BE 704519 A	01-02-1968
		CH 499559 A	30-11-1970
		CH 1100867 D	
		DE 1595685 A1	21-08-1969
		NL 6713154 A	01-04-1968
		SE 332717 B	15-02-1971

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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 アーデム, ベドリ

アメリカ合衆国 ミシガン州 48640, ミッドランド, パートリッジ レーン 4413

(72)発明者 バッタチャルジー, デブクマール

アメリカ合衆国 テキサス州 77566, レイク ジャクソン, スパニッシュ オーク サークル 104

Fターム(参考) 4J034 CA15 CA16 CB03 CB07 CC03 CC23 CC26 CC34 CC45 CC52
CC61 CC62 CD04 CE01 CE03 DA01 DB03 DB07 DF01 DF02
DF12 DF16 DF20 DF21 DF22 DG02 DG03 DG04 DL01 DN01
DN03 DP12 DP19 DQ15 HA01 HA07 HB11 HC03 HC12 HC13
HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC67 HC71 HC73 JA42 JA44
MA21 MA22 MA24 MA29 QB15 QC01 QC05 RA02 RA07 RA08

【要約の続き】

【選択図】 なし