(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2006-509863
(P2006-509863A)
(43)公表日　平成18年3月23日(2006.3.23)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 18/48	(2006.01)	C08G 18/48		4J034
C08G 18/50	(2006.01)	C08G 18/50	A	4J038
C09D 5/02	(2006.01)	C09D 5/02		4J040
C09D 175/02	(2006.01)	C09D 175/02		
C09D 175/08	(2006.01)	C09D 175/08		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 33 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-559162 (P2004-559162)
(86)(22)出願日　平成15年11月24日 (2003.11.24)
(85)翻訳文提出日　平成17年6月8日 (2005.6.8)
(86)国際出願番号　PCT/US2003/037536
(87)国際公開番号　WO2004/052956
(87)国際公開日　平成16年6月24日 (2004.6.24)
(31)優先権主張番号　10/316,994
(32)優先日　平成14年12月11日 (2002.12.11)
(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　４８６７４，ミッドランド，ワシントン　ストリート，１７９０　ビルディング
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリウレタンプレポリマー、ポリウレタンプレポリマーを含む安定な高固形分水性分散液並びに水性分散液の使用方法及び製造方法

(57)【要約】
ポリウレタンプレポリマーと水との反応生成物を含むポリウレタン分散液は剪断、保存、温度、ｐＨ及び電解質安定性である。分散液中の反応生成物の量は６０重量％にもすることができる。プレポリマーは、ポリイソシアネートと、分子量８００～１，５００の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンと、ポリオールのような活性水素含有物質と、場合によっては、更に界面活性剤との反応生成物であることができる。親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンは、プレポリマーの界面張力を１０ダイン／ｃｍ又はそれ以下に低下させるのに充分な量で存在する。プレポリマー中のエチレンオキシドの量は５．０～５．５重量％である。高分子量活性水素含有物質の水への溶解度は典型的には１０．０ｇ／水１００ｇより小さい。プレポリマーから製造された分散液は、高固形分並びに優れた剪断及び保存安定性を有する。このようなポリウレタンの、溶媒を含まない分散液は、連続ＨＩＰＲ法によって製造できる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）ポリイソシアネート；
（Ｂ）高分子量活性水素含有物質；及び
（Ｃ）分子量が８００～１，５００の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミン
の反応生成物を含んでなるイソシアネートを末端基とするポリウレタンプレポリマーであって、前記プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの量が０．５～５．５重量％であるイソシアネート末端ポリウレタンポレポリマー。
【請求項２】
前記高分子量活性水素含有物質が２５℃において１０．０ｇ／水１００ｇより小さい水への溶解度を有する請求項１に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項３】
前記高分子量活性水素含有物質が２５℃において２．０ｇ／水１００ｇより小さい水への溶解度を有する請求項２に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項４】
前記高分子量活性水素含有物質が疎水性である請求項１に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項５】
前記親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンがポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシエチレンポリアミン、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール又はポリオキシエチレンプロピレンポリアミンである請求項１に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項６】
前記親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンがホモポリマーである請求項５に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項７】
前記親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンがランダム又はブロックコポリマーであり、前記イソシアネートがビス（イソシアナト）メチルシクロヘキサン又はそれらの異性体混合物である請求項５に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項８】
前記高分子量活性水素含有物質が０～２５重量％のエチレンオキシドキャッピングを有する直鎖又は分岐鎖ポリオキシプロピレン又はポリオキシブチレンポリオールである請求項５に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項９】
プレポリマー中の前記親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンがプレポリマーの界面張力を１０ダイン／ｃｍ又はそれ以下に低下させるのに充分な量で存在する請求項１に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項１０】
前記親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンがポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシエチレンポリアミン、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール又はポリオキシエチレンプロピレンポリアミンである請求項９に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項１１】
プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの量が４重量％又はそれ以下である請求項１に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項１２】
高分子量活性水素含有物質と親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンとの組合せがプレポリマーの５０～９０重量％を構成する請求項１に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項１３】
前記高分子量活性水素含有物質の７５～１００重量％がポリオキシプロピレン又はポリオキシブチレン単位で構成される請求項８に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項１４】
前記ポリイソシアネートが１，３－ビス－（イソシアナトメチルシクロヘキサン）、１，４－ビス－（イソシアナトメチルシクロヘキサン）又はそれらの混合物である請求項１に記載のポリウレタンプレポリマー。
【請求項１５】
（Ａ）（ｉ）ポリイソシアネート、
（ｉｉ）高分子量活性水素含有物質；及び
（ｉｉｉ）親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミン
を含むプレポリマー；
（Ｂ）水；並びに
（Ｃ）場合によっては、連鎖延長剤及び／又は界面活性剤
の反応生成物を含んでなる水性ポリウレタン分散液であって、分散液中の反応生成物の量が４０～６０重量％である水性ポリウレタン分散液。
【請求項１６】
前記反応生成物が１．０～２．０の多分散指数（ＰＤＩ）を有する請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項１７】
前記分散液が液体であり、１０ｒｐｍで２００，０００ｃｐｓ又はそれ以下の粘度を有する請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項１８】
前記高分子量活性水素含有物質の水への溶解度が１０．０ｇ／水１００ｇより小さい請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項１９】
前記高分子量活性水素含有物質の水への溶解度が２．０ｇ／水１００ｇより小さい請求項１８に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項２０】
前記親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンが８００～１，５００の分子量を有する請求項１６に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項２１】
プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの量が０．５～５．５重量％である請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項２２】
前記反応生成物の容積平均粒度が５０～１０００ｎｍである請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項２３】
前記親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンがプレポリマーの界面張力を１０ダイン／ｃｍ又はそれ以下に低下させるのに充分な量で存在する請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項２４】
前記界面活性剤が非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤若しくは両性イオン界面活性剤との混合物である請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項２５】
前記高分子量活性水素含有物質が疎水性である請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。
【請求項２６】

前記高分子量活性水素含有物質が親水性エチレンオキシド基で置換されている請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項２７】

前記分散液が剪断、保存、温度、ｐＨ及び電解質安定性である請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項２８】

前記高分子量活性水素含有物質が０～２５重量％のエチレンオキシドキャッピングを有する直鎖若しくは分岐鎖ポリオキシプロピレン若しくはポリオキシブチレングリコールもしくは７５０～３０００のヒドロキシ当量を有するポリエステルポリオール又はそれらの混合物である請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項２９】

低分子量活性水素含有ポリオキシアルキレンジオールを更に含む請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項３０】

前記ポリオキシアルキレンジオールがジエチレングリコール、ジプロピレングリコール又はポリオキシプロピレンジオールである請求項２９に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項３１】

前記高分子量活性水素含有物質中のエチレンオキシドがブロック又はランダム分布している請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項３２】

前記ポリイソシアネートが１，３－ビスー（イソシアナトメチルシクロヘキサン）、１，４－ビスー（イソシアナトメチルシクロヘキサン）又はそれらの混合物である請求項１５に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項３３】

（Ａ）（ｉ）ポリイソシアネート；

（ｉｉ）親水性エチレンオキシド基で置換された又は非置換の高分子量活性水素含有物質；及び

（ｉｉｉ）２又はそれ以上の官能価及び８００～１，５００の分子量を有する親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンであって、プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの量が０．５～５．５重量％であるプレポリマーを含むプレポリマー；

（Ｂ）水；並びに

（Ｃ）場合によっては、連鎖延長剤及び／又は界面活性剤

の反応生成物を含んでなる水性ポリウレタン分散液。

【請求項３４】

分散液中の反応生成物の量が４０～６０重量％である請求項３３に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項３５】

前記反応生成物の容積平均粒度が５０～１０００ｎｍである請求項３３に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項３６】

前記反応生成物が１．０～２．０の多分散指数（ＰＤＩ）を有する請求項３３に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項３７】

前記分散液が剪断、保存、温度、ｐＨ及び電解質安定性である請求項３３に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項３８】

前記分散液が有機溶媒を含まない請求項３３に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項３９】

前記ポリイソシアネートが１，３－ビスー（イソシアナトメチルシクロヘキサン）、１

，４－ビス－（イソシアナトメチルシクロヘキサン）又はそれらの混合物である請求項３３に記載の水性ポリウレタン分散液。

【請求項４０】

請求項３３に記載の水性ポリウレタン分散液から得られる使い捨て医療品。

【請求項４１】

（ａ）凝固剤でコーティングしたフォーマーを請求項３３に記載の水性ポリウレタン分散液中に浸漬し；

（ｂ）場合によっては、前記フォーマーを水浴中で浸出させ；そして

（ｃ）前記フォーマーを乾燥させる

ことを含んでなる使い捨て医療品の製造方法。

【請求項４２】

前記凝固剤が第Ｉ族、第ＩＩ族又は第ＩＩＩ族金属に由来する塩である請求項４１に記載の方法。

【請求項４３】

請求項３３に記載のポリウレタン分散液から得られる積層品、裏付下地、フィルム、接着剤、被覆、フォーム、チューブ、パイプ又は造形成形品。

【請求項４４】

（Ａ）（ｉ）ポリイソシアネート；

（ｉｉ）親水性エチレンオキシド基で置換された又は非置換の高分子量活性水素含有物質；及び

（ｉｉｉ）２又はそれ以上の官能価及び８００～１，５００の分子量を有する親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミン

から成るプレポリマーであって、プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの量が０．５～５．５重量％である反応生成物；

（Ｂ）水；並びに

（Ｃ）場合によっては、連鎖延長剤及び／又は界面活性剤

を反応させることを含んでなる水性ポリウレタン分散液の製造方法。

【請求項４５】

前記親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンのアルキレンオキシドがエチレンオキシド又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド若しくはブチレンオキシドとの混合物である請求項４４に記載のポリウレタンプレポリマー。

【請求項４６】

前記プレポリマー中の親水性エチレンオキシドポリオール又はポリアミンが、前記プレポリマーの界面張力を１０ダイン／ｃｍ又はそれ以下に低下させるのに充分な量で、存在する請求項４４に記載のポリウレタンポリマー。

【請求項４７】

プレポリマーの反応生成物及び水並びに、場合によっては、連鎖延長剤及び／又は界面活性剤に、固形分４０～６０重量％を含む水性分散液を提供するのに充分な濃度で充分な時間追加の水を添加することを更に含む請求項４４に記載の方法。

【請求項４８】

前記界面活性剤が、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤若しくは両性イオン界面活性剤との混合物である請求項４４に記載の方法。

【請求項４９】

平均粒度５０～１０００ｎｍ及び多分散指数０．８～２．０を有する分散液を提供するの充分な量で前記界面活性剤を添加する請求項４８に記載の方法。

【請求項５０】

前記ポリイソシアネートが１，３－ビス－（イソシアナトメチルシクロヘキサン）、１，４－ビス－（イソシアナトメチルシクロヘキサン）又はそれらの混合物である請求項４４に記載の方法。

【請求項５１】
（ａ）乳化及び安定化有効量の界面活性剤の存在下において、流量ｒ$_1$で流動する水を含む第１の流れと、流量ｒ$_2$で流動するポリウレタンプレポリマーを含む第２の流れを連続的に合して、ポリウレタンプレポリマーを生成せしめ；そして
（ｂ）ポリウレタン分散液を形成するのに充分な反応条件下で、前記分散プレポリマーを連鎖延長剤と接触させる（ｒ$_2$：ｒ$_1$の比は６５：３５以下である）
工程を含んでなる水性ポリウレタン分散液の製造方法。
【請求項５２】
前記工程（ａ）及び（ｂ）を有機溶媒の不存在下で実施する請求項５１に記載の方法。
【請求項５３】
前記ポリウレタンプレポリマーが
（Ａ）ポリイソシアネート；
（Ｂ）親水性エチレンオキシド基で置換された又は非置換の高分子量活性水素含有物質；及び
（Ｃ）８００～１，５００の分子量を有する親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミン
の反応生成物を含み、前記プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの量が０．５～５．５重量％である請求項５１に記載の方法。
【請求項５４】
ｒ$_2$：ｒ$_1$の比が６０：４０以下である請求項５１に記載の方法。
【請求項５５】
ｒ$_2$：ｒ$_1$の比が５５：４５以下である請求項５４に記載の方法。
【請求項５６】
ｒ$_2$：ｒ$_1$の比が５０：５０以下である請求項５５に記載の方法。
【請求項５７】
工程（ａ）及び（ｂ）を有機溶媒の不存在下で実施する請求項５１に記載の方法。
【請求項５８】
前記ポリイソシアネートが１，３－ビスー（イソシアナトメチルシクロヘキサン）、１，４－ビスー（イソシアナトメチルシクロヘキサン）又はそれらの混合物である請求項５３に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水と、ポリイソシアネート、高分子量活性水素含有物質並びに親水性アルキレンオキシドポリオール及び／又はポリアミンに由来するポリウレタンプレポリマーとの反応生成物を含む水性ポリウレタン分散液に関する。この水性分散液中の反応生成物の量は、６０重量％にも高くすることができる。更に、本発明は、このような高固形分ポリウレタンの製造方法に関する。本発明は、更に、プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの分子量が好ましくは８００～１，５００であるポリウレタンプレポリマーに関する。プレポリマーは好ましくは０．５～５．５重量％の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンを含む。
【背景技術】
【０００２】
水性ポリウレタン分散液の製造は公知である。例えば特許文献１、非特許文献１及び、６～３０重量％の親水性エチレンオキシドを含み且つ分子量が８００～１，５００ｇ／モルである熱凝固性ポリウレタン分散液を記載している特許文献２を参照されたい。更に、多官能価イソシアネート及びアジリジンと架橋結合を形成できる、カルボン酸及びスルホン酸のような内部イオン性基を有する、連鎖延長されたＮＣＯ－遊離ポリウレタンを充分に分散させることを記載している特許文献３を参照されたい。特許文献４は、更に、連続機械分散法による、芳香族及び／又は脂肪族イソシアネート並びにポリエーテル及びポリ

エステルポリオールプレポリマーを基材とする水性の及び溶媒を含まないポリウレタン分散液の製造を開示している。

【０００３】

水性ポリウレタン分散液（ＰＵＤ）は、医療機器から構造物、接着剤、織物、金属、木材、ガラス、プラスチックなどの種々の下地（支持体）の被覆に及ぶ様々な用途に使用されている。保護手袋、外科手術用手袋、コンドーム及び止血帯のような使い捨て健康管理装置は、凝固剤としてＰＵＤを含む溶液中に磁器製又は金属の形態の所望の製品（「フォーマー（former）」）を入れ、次いで過剰な水を除去するのに充分な時間、コーティングされた型をオーブン中に入れることによって製造することができる。凝固剤の極めて薄いフィルムがフォーマーの上に残る。次いで、フォーマーを分散剤中に浸漬する。凝固の間に、凝固剤のイオンは分散剤を不安定化し、それによってフォーマー上にフィルムが残る。次に、生成物は硬化し、フォーマーを除去する。従来、このような使い捨て健康管理装置は、薄膜エラストマー、主に加硫天然ゴム（ＶＮＲ）から得られた。このような薄膜エラストマーは残念ながら、タンパク質及び皮膚を刺激するおそれのある他の物質を更に含む。

【０００４】

過去１０年間で、環境問題及び保健条例の増加のため、水性ＰＵＤが溶剤含有ポリウレタンの使用に取って代わり始めた。いくつかの米国特許は、使い捨て（disposable）健康管理装置の製造における水性ポリウレタン分散液の使用を提案している。例えば特許文献５は保護手袋、コンドーム、止血帯及びデンタルダムの製造に水性ポリウレタン分散液を使用することを開示している。これらの用途では、ＰＵＤはそれらの溶剤系対応品の種々の化学的、物理的及び機械的性質を有するか又はそれをしのぐことが必要である。例えば耐薬品性、柔軟性、硬度、靭性及び耐久性は、所定の用途に必要なこれらの性質の一部である。典型的には、このような製品は、水性ポリウレタン分散液の生産拠点とは異なる場所で製造される。また、これらの水性ポリウレタン分散液は、遠隔製造要件を満足させるために、高固形分、低粘度並びに高剪断安定性及び保存安定性（shelf stability）を有することが重要である。高固形分は、また、速乾性のため、多くの用途において重要である。更に、それらの最終用途によっては、ＰＵＤの凍結融解、電解質及びｐＨ安定性もまた重要である。

【０００５】

【特許文献１】米国特許第３，４７９，３１０号

【特許文献２】特願昭５５－１１０３６７号（特開昭５７－３９２１２号公報）（１９８２年）

【特許文献３】米国特許第３，７４９，３１０号（Ｄｉｅｔｅｒｉｃｈら）

【特許文献４】米国特許第６，０８７，４４０号

【特許文献５】米国特許第５，９９７，９６９号

【０００６】

【非特許文献１】Ａｎｇｅｗ　Ｃｈｅｍ，８２，５２（１９７２）

【非特許文献２】Ａｎｇｅｗ．Ｍａｋｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．９８（１９８１）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

残念なことに、先行技術のポリウレタン分散液は、典型的には、物理的性質及び取り扱い適性が不十分で、好ましい材料とすることができない。例えば、貯蔵下における、最も重要なのは輸送中の比較的に妥当な剪断応力下及び利用条件下におけるポリウレタン分散液の不十分な安定性は、このような使い捨て製品の製造にこのような分散液を使用する妨げになる。低配合量の稀薄なポリウレタン分散液は、輸送コストを更に増加させる。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

小さい粒度及び高固形分を有する水性分散液を確実に製造することができると、改良さ

れたフィルムの生成が可能になり、それによって最終製品の性能が向上する。界面活性剤は必要ならば低濃度で使用すると、不揮発性の除去可能物質の総量が少なくなり、最終製品の感水性が低下する。輸送コスト及び乾燥時間を最小にするためには、水の蒸発のような更なる濃縮手段に頼らずに、固形分を最大にするポリウレタン分散液を製造するのが望ましい。

【発明の効果】

【０００９】

６０重量％もの高い固形分を含む新規水性ポリウレタン分散液は、少なくとも１種のポリイソシアネート、高分子量活性水素含有分子、親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンと水との反応生成物を含む。（本明細書中で使用する用語「ポリオール」及び「ポリアミン」は、それぞれ、２つ又はそれ以上の－ＯＨ又は－NH_2基を有する化合物であることを意味する。）本発明の水性ポリウレタン分散液は、通常の貯蔵、輸送及び加工条件下において凝固を妨げるのに充分な高剪断安定性を示す。本発明の分散液の微粒子は、１ミクロン未満（submicron）の粒度を有する。更に、本発明のポリウレタン分散液は、電解質と共に使用するのに必要な感受性を示し、扱いやすい粘度（一般的に１０ｒｐｍにおいて２００，０００ｃｐｓ又はそれ以下、好ましくは５０，０００ｃｐｓ未満より小さい粘度）を有する。（本明細書中で使用する粘度は、２５℃においてｎｏ．６スピンドルを有するブルックフィールド粘度計を用いて測定する。）この分散液は高粘度において安定であり、所定の用途のために固形分を低下させ、従って、粘度を低下させるために更に希釈することができる。更に、本発明の分散液には、界面活性剤は、使用するとしても、必要なのはごく少量である。

【００１０】

本発明の水性ポリウレタン分散液は、６０重量％もの高い固形分を、好ましくは４０重量％より高い固形分を有することができる。更に、本発明の水性ポリウレタン分散液は、１．０～２．０の多分散指数（polydispersity ratio）を特徴とする。ＰＵＤは典型的には連続機械分散法から６５：３５ｗ／ｗ以下のr_2：r_1比（r_2はプレポリマーであり、r_1は水＋任意的な界面活性剤の最初の水溶液である）で製造する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

水性ポリウレタン分散液は、新規ポリウレタンプレポリマーから製造される。このようなポリウレタンプレポリマーは、少なくとも１種の芳香族又は脂肪族ポリイソシアネート、活性水素含有物質、例えば飽和脂肪族又は芳香族ポリエステル又はポリエーテルポリオール並びに親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミン、例えばポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシエチレンポリアミン、ポリオキシエチレンプロピレンポリアミン及びポリオキシエチレンプロピレンポリオールの反応生成物を含む。好ましい一実施態様において、親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンは８００～１，５００の分子量を有する。（本明細書中で使用する分子量は、重量平均分子量を意味するものとする。）プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの量は一般に、プレポリマーの界面張力を１０ダイン／ｃｍ又はそれ以下、好ましくは５ダイン／ｃｍ又はそれ以下に低下させるのに充分な量である。一般に、プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの量は０．５～５．５重量％である。親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンのアルキレンオキシド部分はランダム又はブロックであることができる。

【００１２】

高分子量活性水素含有物質は、一般に、疎水性であると特徴づけることができ、好ましくは水への溶解度が２５℃において１０．０ｇ／水１００ｇより小さい。

【００１３】

本発明は更に、ＰＵＤから製造された製品、特に使い捨て健康管理装置、例えば保護手袋及び外科手術用手袋、コンドーム、医療用バルーン、カテーテル、接着剤、被覆、ガスケット及び管に関する。本発明のポリウレタン分散液から得られるエラストマーは更に、

積層品、裏付下地、フィルム、被覆、フォーム、管又は他の造形成形品であることができる。

【００１４】

本発明のポリウレタンプレポリマーは、少なくとも１種のポリイソシアネート、高分子量活性水素含有物質及び分子量８００～１，５００の、好ましくは８５０～１，２００の、最も好ましくは９００～１，０００の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの反応生成物を含む。得られるプレポリマー中のアルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの量は０．５～５．５重量％、好ましくは０．７５～５．０重量％、最も好ましくは１．０～４．０重量％である。親水性ポリオールはホモポリマーであるが、ランダム又はブロックコポリマーであることもできる。

【００１５】

水性ポリウレタン分散液は、プレポリマーと水とを２５～９０℃の温度において、場合によっては、界面活性剤又は他の添加剤及び／又は相変性剤（phase modifier）及び／又は連鎖延長剤の存在下で混合して所望のポリウレタン分散液を生成することによって製造する。プレポリマーと反応させる水及び任意の連鎖延長剤の量はプレポリマー中のイソシアネート官能価に相当する量である。過剰の水も使用できる。

【００１６】

ポリウレタンプレポリマーは回分法又は連続法で製造できる。例えば化学量論的に過剰のジイソシアネート及び高分子量活性水素含有物質と親水性エチレンオキシドポリオールとの組合せは、別々の流れでスタティックミキサー又はアクティブミキサー中に、好ましくはオクタン酸第一錫のような有機錫触媒の活性化量の存在下で、試薬の反応制御に適当な温度、典型的には４０～１００℃において大気圧で投入することができる。反応はプラグフロー（栓流）型反応器中で実質的に完了するまで実施して、プレポリマーを形成できる。本発明のポリウレタン分散液を回分法で製造する場合には、分散液は、少量の水を連続ポリウレタン相に添加及び混合し、次いで転相（phase inverse）が起こるまで混合しながら追加の水を添加する転相法によって製造するのが好ましい。

【００１７】

好ましい本発明のポリウレタン分散液は、好ましくは高内相比（high internal phase ratio）（ＨＩＰＲ）エマルジョンとして製造され、ポリウレタンプレポリマー（分散相として）と水（連続相として）との反応生成物を含む。連鎖延長剤及び／又は界面活性剤は、使用する場合には、連続相中に存在する。ＨＩＰＲ法の使用はＰＵＤにいくつかの利点をもたらす。特にＨＩＰＲ法を使用すると、比較的疎水性で且つ従来の浴処理（bath process）において分散が困難であるプレポリマー配合物から高安定性分散液を高配合量で生成させることができる。

【００１８】

ＨＩＰＲエマルジョンの製造方法は公知である。例えば米国特許第６，０８７，４４０号及び米国特許第５，５３９，０２１号を参照。このようなエマルジョンの分散相は、一般的に等しい半径の球の密集してぎっしり詰まった配列を示し、０．９９もの高い体積分率を特徴とする。ＨＩＰＲエマルジョンは、連続相から分散微粒子表面への界面活性剤の吸着によって安定化されることができる。

【００１９】

本発明のためには、用語「連続相液体流」は、コロイド状ポリマー粒子が分散される流動液体を示すのに用いる。同様に、用語「分散相液体流」は、分散相になる流動液体を意味する。本明細書のためには、用語「液体」は、導管中を通してポンプ輸送されることができる均質溶液を意味するのに用いる。液体は、そのままである（「即ち室温において液体」でである）こともできるし、溶融される（即ち室温より高い温度において液体である）こともできる。

【００２０】

ＨＩＰＲエマルジョンは、流量r_1の連続相液体流と流量r_2の分散相液体流とを連続的に合し；合した流れを、ＨＩＰＲエマルジョンを形成するのに充分な混合速度で混合する

ことによって製造する。連続相液体流及び分散相液体流は、乳化できる程度に充分に互いに不混和性である。エマルジョンの多分散度（「ＰＤＩ」）は、混合物の単位当たりの種の数を規定する。ＨＩＰＲエマルジョンのＰＤＩは一般に２．０より小さい。本発明のためには、用語「多分散度」は容積平均と数平均の比であり、以下のように定義される。

【００２１】

【数１】

$$PDI = \frac{d_v}{d_n} = \frac{\left[\frac{\Sigma n_i d_i^3}{\Sigma n_i}\right]^{1/3}}{\left[\frac{\Sigma n_i d_i}{\Sigma n_i}\right]}$$

【００２２】

{式中、数平均粒度分布

【００２３】

【数２】

$$d_n = \frac{\Sigma n_i d_i}{\Sigma n_i}$$

【００２４】

容積平均粒度分布

【００２５】

【数３】

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

【００２６】

重量平均粒度分布

【００２７】

【数４】

$$d_w = \frac{\Sigma n_i d_i^4}{\Sigma n_i d_i^3}$$

【００２８】

表面平均粒度分布

【００２９】

【数５】

$$d_s = \frac{\Sigma n_i d_i^3}{\Sigma n_i d_i^2}$$

【００３０】
［式中、d_nは数平均粒度であり、n_iは直径d_iの粒子の数である］｝。
【００３１】
低ＰＤＩ（２．０より小さい）は、狭い粒度分布及び重合法による分散液における粒子形成の制御が可能なことを表す。更に、それは水相に分散されたポリウレタンプレポリマーの粒度の関数である。従って、本発明のポリウレタン分散液の全固形分は、ポリウレタン粒子の粒度及び多分散指数（ＰＤＩ）によって制御することができる。１．０のＰＤＩは単分散ポリマー粒子を表す。本発明におけるポリウレタン粒子の多分散度は典型的には１．０～２．０、最も優先的には１．１～１．５である。
【００３２】
本発明のＨＩＰＲエマルジョンは、ポリウレタン分散液を形成するのに充分な反応条件下で、乳化及び安定化有効量の界面活性剤及び／又は連鎖延長剤の随意的な存在下において、流量r_1で流動する水を含む第１の流れを、流量r_2で流動するポリウレタンプレポリマーを含む第２の流れと連続的に合することによって形成する（r_2：r_1の比は６５：３５以下、好ましくは６０：４０以下、更に好ましくは５５：４５以下、最も好ましくは５０：５０以下である）。
【００３３】
連続相及び分散相液体流は、安定なＨＩＰＲエマルジョンを形成するのに充分に非混和性である。
【００３４】
一般に、界面活性剤濃度が高いほど、直径の小さい粒子が得られるが、高すぎる界面活性剤濃度は、エマルジョンから製造されるフィルムのような製品の性質に悪影響を与える傾向がある。存在する場合には、界面活性剤の濃度は、エマルジョンを形成し、その後にそれを安定化するのに充分なものであり、分散相の重量に基づき、好ましくは０．１重量％、より好ましくは０．５重量％、最も好ましくは２重量％から、８重量％、より好ましくは６重量％、最も好ましくは４重量％までの範囲である。
【００３５】
最初にプレポリマーを溶媒中に溶解させてから高内相比（ＨＩＰＲ）エマルジョンを形成することもできるが、ＨＩＰＲエマルジョンは、溶媒の実質的に不存在下において、より好ましくは溶媒の不存在下において、製造するのが好ましい。溶媒の混入は最終用途製品の製造への不要な出費並びに健康及び環境の問題を増すことが多い。特に、溶媒の除去は、また、製品の許容され得る物理的性質を得るのに必要な場合には、時間がかかるだけでなく費用がかかる工程である。
【００３６】
得られた分散液は分散液を安定にするのに充分な粒度を有する。本発明の分散液は、５０～１，０００ｎｍ、好ましくは０．０７～０．５ミクロン、最も好ましくは０．１～０．４ミクロンの粒度を有するものとする。
【００３７】
ＨＩＰＲエマルジョンが最終用途のための目標に達したら、分散液は、分散相対水相の比が３：１より小さく、より好ましくは２．５：１より小さくなるような充分の量の水で希釈することができる。
【００３８】
アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンのアルキレンオキシドは典型的には、エ

チレン又はプロピレン、最も好ましくはエチレンである。好ましい態様において、それはポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシエチレンポリアミン、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール又はポリオキシエチレンプロピレンポリアミンである。ポリオキシエチレンプロピレンポリアミン又はポリオキシエチレンプロピレンポリオールが好ましい親水性種である場合には、ポリオール又はポリアミン中のオキシエチレン単位対オキシプロピレン単位の重量比は典型的には２０～１００、好ましくは７５～１００である。親水性ポリオール又はポリアミンのアルキレンオキシド部分はランダム分布又はブロック分布させることができる。

【００３９】

親水性アルキレンオキシドポリアミンは対応するポリオールの還元的アミノ化によって得ることができる。好ましくは親水性ポリアミンはエチレンオキシドジオールから出発してブロックの形態で製造する。その鎖末端は少量のプロピレンオキシドでキャップされ、これらは１～５０単位を含むことができる。還元的アミノ化によってアミンでキャップすることができる。

【００４０】

このような親水性ポリオール及びポリアミンは、ポリウレタンプレポリマーと水との間の界面張力を１０ダイン／ｃｍ又はそれ以下、好ましくは５ダイン／ｃｍより低く低下させることができる。ポリウレタンプレポリマーを水性媒体へ分散させるためには、多くの場合、１０ダイン／ｃｍ又はそれより低い界面張力が必要である。

【００４１】

更に、親水性アルキレンポリオール又はポリアミンは、水への溶解度が高いため、連鎖延長剤として使用することができる。これはアルキレンポリオールがジオールである場合には特にそうである。

【００４２】

プレポリマーは任意の公知の脂肪族又は芳香族有機ポリイソシアネートから製造することができる。これらのポリイソシアネートは、分子当たり少なくとも２個のイソシアネート基を含むもの、好ましくは分子当たり平均２．０～３．０個のイソシアネート基を含むものを含有する。ポリイソシアネートは、芳香族及び／又は脂肪族ポリイソシアネートであることができ、その例としては以下のものが挙げられる：トルエンジイソシアネート、例えばトルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタン－４，４‘－ジイソシアネート、キシリレンジ－イソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、ｐ－フェニレンジ－イソシアネート、ジベンジルジ－イソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ｍ－若しくはｐ－テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチルジフェニルイソシアネート（ＭＤＩ）及びキシリレンジイソシアネート。更に、脂肪族ジイソシアネート（脂環式ジイソシアネートを更に包含する）としては、米国特許第５，４９４，９６０号に開示されたもの、例えば水素化トリレンジイソシアネート、水素化ＭＤＩ、水素化ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、例えば１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート及びトリメチレンヘキサメチ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、シクロヘキシル－１，４－ジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート並びにビス－（イソシアナトメチルシクロヘキサン）、更にそれらの混合物が挙げられる。有機ポリイソシアネート及びイソシアネート反応性化合物は、（ＮＣＯ基の数又は当量）÷（イソシアネート反応性水素原子当量の総数）×１００と定義されるイソシアネート指数が一般に５０～１２０、好ましくは７５～１１０であるような量で反応されたものを含む。更に、ポリイソシアネートは参照されたイソシアネートモノマー単位のいずれか１種又はそれ以上で構成することができる。

【００４３】

ポリウレタンプレポリマーにおいて使用する高分子量活性水素含有物質は好ましくは飽和脂肪族又は芳香族ポリオールである。一般に、このような高分子量活性水素含有物質は疎水性と見なすことができる。典型的には、このような活性水素含有物質は、重量平均分

子量が１，０００～４，０００、好ましくは１，５００～３，５００、最も好ましくは約２，０００である。このような物質は更に、水への溶解度が一般に２５℃において１０．０ｇ／水１００ｇより小さく、好ましくは２５℃において２．０ｇ／水１００ｇより小さいと特徴づけることができる。

【００４４】

適当なポリオールとしては、ジオール、トリオール及びポリエステル又はポリエーテルをベースとする他の活性水素含有物質が挙げられる。好ましいのは、多価アルコール、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ラクトン変性ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アルキドポリオール、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、ポリオレフィンポリオール、エポキシ変性ポリオール、シリコーンポリオール及びフルオロカーボンポリオールである。

【００４５】

ポリオールは炭素数１０～１００の多価アルコールを含む。これらは更に、親水性エチレンオキシド基で置換することができる。好ましい一実施態様において、多価アルコール（好ましくは直鎖又は分岐鎖ポリオキシプロピレン又はポリオキシブチレンポリオール）は、０～２５％のエチレンオキシドでキャップする。更に、本発明の好ましい実施態様においては、エチレンオキシドは高分子量活性水素含有物質内にブロック又はランダムに分布させる。

【００４６】

高分子量活性水素含有物質の例は、ポリエーテルポリオール、変性ポリエーテルポリオール、ポリチオール、ポリチオエーテルポリオール又はヒドロキシ官能性ポリエーテル若しくはポリエステルである。これらは、例えば少なくとも１個のヒドロキシル基を有するポリアルキレンポリエーテル、好ましくはポリアルキレンポリエーテルポリオールを含む。これらのポリエーテルは、オキシラン、又は触媒の存在下で製造され且つ／又は水で開始されたテトラメチレンオキシドのような他の酸素含有複素環式化合物を含む。ポリエーテルポリオールは更に、ポリエーテルグリコール、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシプロピレンポリオキシテトラメチレングリコール又はポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオキシテトラメチレングリコールを含む。好ましくは、ポリエーテルジオール成分は直鎖若しくは分岐鎖ポリオキシプロピレンポリオール又はポリオキシブチレンポリオールである。最も好ましい実施態様において、高分子量活性水素含有物質の７５～１００重量％はポリオキシプロピレン又はポリオキシブチレン単位であり、その例としては、０～２５重量％のエチレンオキシドキャッピングを有するポリオキシプロピレングリコール又はポリオキシブチレングリコールのようなポリオキシアルキレングリコールが挙げられる。

【００４７】

適当なポリエーテルポリオールは、公知の方法で反応性水素原子を含む出発化合物と、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン、エピクロロヒドリン又はこれらのアルキレンオキシドの混合物との反応によって得られる。ポリエーテルはエチレンオキシド単位を１０重量％より多く含まないのが好ましい。最も好ましくは、エチレンオキシドを添加せずに得られたポリエーテルを使用する。反応性水素原子を含む適当な出発化合物としては、ポリエステルポリオールの製造に関して記載した多価アルコール、更に、水、メタノール、エタノール、１，２，６－ヘキサントリオール、１，２，４－ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、スクロース、フェノール、イソノニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、１，１，１－又は１，１，２－トリス（ヒドロキシフェニル）－エタンが挙げられる。

【００４８】

３又はそれ以上の官能価のポリエーテルポリオールも更に使用できる。これらはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プ

ロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどの開環重合によって得ることもできるし、トリオール、例えばグリセリンであることもできる。

【００４９】

適当なポリエステルポリオールとしては、多価アルコール、好ましくは二価アルコール（三価アルコールを加えることができる）と多塩基カルボン酸、好ましくは二塩基カルボン酸との反応生成物が挙げられる。これらのポリカルボン酸の代わりに、対応するカルボン酸無水物若しくは低級アルコールのポリカルボン酸エステル又はそれらの混合物もポリエステルの製造に使用できる。ポリカルボン酸は脂肪族、脂環式、芳香族及び／又は複素環式であることができ、それらは、例えばハロゲン原子で置換することもでき、且つ／又は非置換であることもできる。例として以下の化合物が挙げられる：コハク酸；アジピン酸；スベリン酸；アゼライン酸；セバシン酸；フタル酸；イソフタル酸；トリメリット酸；無水フタル酸；テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物；グルタル酸無水物；マレイン酸；無水マレイン酸；フマル酸；一量体脂肪酸と混合されることができる二量体及び三量体脂肪酸、例えばオレイン酸；テレフタル酸ジメチル及びビス－グリコールテレフタレート。適当な多価アルコールとしては、例えば以下のものが挙げられる：エチレングリコール；プロピレングリコール－（１，２）及び－（１，３）；ブチレングリコール－（１，４）及び－（１，３）；ヘキサンジオール－（１，６）；オクタンジオール－（１，８）；ネオペンチルグリコール；シクロヘキサンジメタノール（１，４－ビス－ヒドロキシメチルシクロヘキサン）；２－メチル－１，３－プロパンジオール；２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；ポリエチレングリコール；ジプロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；ジブチレングリコール及びポリブチレングリコール、グリセリン並びにトリメチロールプロパン。ポリエステルはまた、カルボキシル末端基の一部を含むことができる。ラクトン類、例えばξ－カプロラクトン又はヒドロキシカルボン酸、例えばω－ヒドロキシカプロン酸のポリエステルも使用できる。好ましいのは、ヒドロキシ当量が７５０～３，０００のポリエステルポリオールである。

【００５０】

ポリエステルポリオールは、分子中に残留するカルボキシル基を有し、典型的には少なくとも１種の前記多価アルコールとポリカルボン酸との共縮合によって得られる。ポリカルボン酸の代表例は、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、１，２，５－ヘキサトリカルボン酸及び１，４－シクロヘキサンジカルボン酸である。

【００５１】

多価アルコールとしてのトリオールとジカルボン酸と共縮合、又はジオールと１，２，４－ベンゼントリカルボン酸、１，２，５－ベンゼントリカルボン酸、１，２，４－シクロヘキサントリカルボン酸及び２，５，７－ナフタレントリカルボン酸のようなトリカルボン酸との共縮合によって得られるような、３又はそれ以上の官能価のポリエステルポリオールも更に使用できる。

【００５２】

活性水素含有物質：ポリイソシアネートのモル比は、１：２～１：６、好ましくは１：２～１：３である。プレポリマー中の活性水素含有高分子物質：低分子量親水性エチレンオキシドポリオールのモル比は１～５０、好ましくは５～２０である。典型的には、高分子量活性水素含有物質と親水性エチレンオキシドポリオールは合わせてプレポリマーの５０～９０重量％を含む。

【００５３】

得られるプレポリマーの重量平均分子量は１０，０００ｇ／モル又はそれ以下である。

【００５４】

水を連鎖延長剤として使用することができるが、脂肪族、脂環式、芳香族ポリアミン及びアルコールアミンのような他の連鎖延長剤も分子量の増成に好ましい。従って、プレポリマーは、水とプレポリマーとの間に実施的な反応が起こる前に、好ましい連鎖延長試薬と接触させるのが好ましい。また、水と好ましい連鎖延長試薬を含む溶液によって、又は水と好ましい連鎖延長試薬の同時添加によって、ＨＩＰＲエマルジョン濃縮物を希釈するのが望ましい場合がある。アミノ化ポリエーテルジオール；ピペラジン、例えばアミノエチルエタノールアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン及びそれらの混合物を含む二官能価アミン連鎖延長剤が好ましい。プレポリマー及び任意成分のアミンと反応させる水の重量比は１：１０～１０：１である。イソシアネート反応性基をもう１つ有し且つ分子量が６０～４５０である任意のイソシアネート反応性ジアミン又はアミンも更に使用できる。

【００５５】

連鎖延長剤の他に、１種又はそれ以上の界面活性剤も水相に含ませることができる。界面活性剤は陰イオン界面活性剤、現状通りイオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤若しくは両性イオン界面活性剤との混合物であることができる。好ましいのは非イオン及び陰イオン界面活性剤である。界面活性剤はポリマー主鎖に取り入れられず、スルホネート、ホスフェート及びカルボキシレートの金属又はアンモニア塩からなる群から選ばれる。適当な界面活性剤としては、脂肪酸のアルカリ金属塩、例えばステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、脂肪酸硫酸塩のアルカリ金属塩、例えばラウリル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン及びアルキルナフタレンスルホンのアルカリ金属塩、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレン－スルホン酸ナトリウム；ジアルキル－スルホスクシネートのアルカリ金属塩；硫酸化アルキルフェノールエトキシレートのアルカリ金属塩、例えばナトリウム＝オクチルフェノキシポリエトキシエチル＝スルフェート；ポリエトキシアルコールスルフェートのアルカリ金属塩及びポリエトキシアルキルフェノールスルフェートのアルカリ金属塩が挙げられる。より好ましくは陰イオン界面活性剤はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ナトリウムドデシルジフェニルオキシドジスルホネート、ナトリウムｎ－デシルジフェニルオキシドジスルホネート、イソプロピルアミンドデシルベンゼンスルホネート又はナトリウムヘキシルジフェニルオキシドジスルホネートである。最も好ましくは陰イオン界面活性剤はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。好ましい非イオン界面活性剤はノニルフェノールのようなフェノール類のエチレンオキシド付加物である。存在する場合には、界面活性剤は典型的にはポリウレタン分散液の０．１～６重量％、最も好ましくは０．５～４重量％である。一般に、５０～１００ｎｍの平均粒度及び１．０～２．０の多分散度を有する分散液が得られるように充分な量の界面活性剤を添加するのが望ましい。更に、プレポリマーが乳化性の非イオン、陽イオン又は陰イオン基の包含によって自己乳化性である場合、外部の界面活性剤は必要である場合も、必要でない場合もある。

【００５６】

内部に又は外部に添加された界面活性剤は、エマルジョン、懸濁液、ラテックス及び分散液の形成及び安定化に重量な役割を果たす。一般に、界面活性剤濃度が高いほど直径の小さい粒子が得られるが、高すぎる界面活性剤濃度は、ＨＩＰＲエマルジョンから製造されるフィルムのような製品の性質に悪影響を与える傾向がある。当業者ならば、個々の方法及び最終用途に適当な界面活性剤の型及び濃度を容易に決定することができる。

【００５７】

相調整剤のような他の任意の添加剤を、ポリウレタンの製造の間に水中に更に含ませることもできる。ポリウレタン分散液のコロイド安定性は、水にポリ（ビニルアルコール）のような保護コロイド又は陰イオン界面活性剤を０．５～８％含ませることによって向上させることができる。使用する際、乾燥フィルム中にそれらの残りが存在する場合にはそれらが非アレルギー性であるならば、それらの選択は本発明の本質的な特徴ではない。こ

の条件は、ペイント、被覆、織物及び紙の仕上げ材料、接着剤並びにシーリング材の現在の工業的実施において使用されるこれらの型の成分のほとんど全てで満たされる。更に、ポリウレタンは、水中にポリマー相調整剤を存在させて製造することができる。このようなポリマー相調整剤は、膜形成を促進する湿潤剤及び増粘剤と同様に硬化製品に望ましい物理的性質を与える。このような相調整剤は典型的には、ポリウレタン分散液の０．１～５重量％の量である。望ましい流れ特性を与えるアルギン酸アンモニウム及びメチルセルロースのような増粘剤；充填剤、例えばクレイ、カーボンブラック並びにコロイドシリカ及びタルク（引張特性、耐摩擦性及び引裂特性を調整するための）；染料及び顔料；分解防止剤；及びモジュラスをコントロールするための鉱油のような軟化剤を使用できる。

【００５８】

本発明のポリウレタン分散液を適用する最終用途において当業者に知られた任意の他の添加剤は、それらの存在が最終用途製品の望ましい性質を悪化させなければ使用できる。このような添加剤は、プレポリマー配合物中への包含及び分散液を作るのに使用される水中への包含を含む（これらに限定されるものではない）、有用であることが知られた任意の方法で分散液中に取り入れることができる。

【００５９】

適当な添加剤としては、着色フィルムが目的とする最終用途である場合には二酸化チタンが挙げられる。他の有用な添加剤としては、炭酸カルシウム、酸化珪素、脱泡剤、殺生剤、炭素粒子が挙げられる。本発明の特別な実施態様は、二酸化チタン、カーボンブラック又は紫外線を通さなくする他の適当な顔料で着色された外科手術用手袋を提供する。このような手袋は、特別に考案されたボックス中において紫外線への短時間の暴露によって、医療従事者の手にはめられた状態で殺菌されることができる。

【００６０】

更に、本発明のポリウレタン分散液から製造された試験用手袋、外科手術用手袋、クリーンルーム用手袋、食品取り扱い用手袋、そして工業用手袋までもが、ポリマーがそれ自体に付着しないようにするためのタルカムパウダー、コーンスターチなどの層の添加によって「パウダーフリー」であることができ、それによって手袋がはめやすくなる。更に、物品は、プレポリマー配合物中にワックスを含ませることによって、自放性にすることができる。好ましくは、ワックスはカルナウバワックスである。ワックスは、手袋が皮膚にアレルギー反応を引き起こさないように選択する。従って、この用途には、食品用ワックスが特に好ましい。使用する場合には、ワックスは、プレポリマー配合物を分散させるのに使用する水中に０．１～２重量％の濃度で含ませるのが好ましい。

【００６１】

本発明の分散液は、更に、プレポリマー中の尿素又はウレタン結合の数を増加させる役割をする低分子量活性水素含有ポリオキシアルキレンジオールを含むことができる。好ましいジオールとしては、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリオキシプロピレンジオール及びポリエステルポリオールが挙げられる。ヒドロキシ当量が３００より小さいものが特に好ましい。これは更にはエラストマーの機械的性質（極限（ultimate）引張強さ、伸び率１００％における応力、モジュラス及び極限伸び）を向上させる。存在する場合には、ポリウレタン分散液の２０％以下はこのようなポリオキシアルキレンジオールで構成することができる。適当なポリオキシアルキレンジオールとしては、ジエチレングリコール（ＤＥＧ）、ジプロピレングリコール（ＤＰＧ）及び重量平均分子量５００より小さいポリオキシプロピレンジオールが挙げられる。使用する場合には、低分子量活性水素含有ポリオキシアルキレンジオールは分散液中に０～１０、好ましくは２～６の量で存在する。

【００６２】

本発明のポリウレタン分散液中のポリウレタン固形分の量は、ゲル化も不安定化もされることなく最大にされる。これは親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの包含による。更に、アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの包含は、プレポリマーの分散性を容易にするのに役立ち、更に、分散液中のポリウレタン粒子の粒度の制御に

役立つ。これは、分散及び安定化に高い界面活性剤濃度を使用する必要性を減らす。本発明のＰＵＤの反応生成物の容量平均粒度は５０～１０００ｎｍ、好ましくは１００～４００ｎｍである。更に、アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの存在は界面活性剤の型及び量への水性ポリウレタン分散液の依存を減少させる。更に、親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンの混和は、このようなポリウレタンプレポリマーから製造された水性分散液の貯蔵安定性、高剪断安定性及び加工安定性に帰する。これは更に分散液のｐＨ安定性、電解質安定性及び／又は凍結融解安定性を向上させるのに役立つこともある。

【００６３】

本発明の分散液は、１ミクロンより小さい粒度の粒子を含むだけでなく、高い固形分を有する。典型的には、本発明のポリウレタン水性分散液中のポリウレタンの重量％は典型的には４５～６０重量％、好ましくは４５～５５重量％である。最も望ましくは、このような分散液は、貯蔵容量及び輸送コストを最小限に抑えるために可能な限り高い固形分で貯蔵する。分散液は最終使用の前に必要に応じて希釈することができる。分散液の安定性は、分散液が貯蔵又は輸送条件及び高剪断条件下で凝固するのを防ぐのには充分であるが、電解凝固による下地へのポリマーの凝固によってフィルムを製造することができないほどには安定性でない。

【００６４】

更にまた、本発明は、電解質に対して優れた安定性を有する、極めて高剪断安定性の分散液を生成することを可能にする。これらは、粒子の安定化のために非イオン界面活性剤又は非イオン／陰イオン界面活性剤を使用することによって提供することができる。本発明の分散液は、電着、蒸着、熱的方法などのような種々の方法によって被覆、接着剤、エラストマー、シーリング材のような多くの他の用途に使用できる。

【００６５】

本発明の分散液は、粘度の増加によって示されるような高剪断安定性を示すが、目に見える凝固も粒度の変化もない。典型的には、分散液は１０ｒｐｍにおいて２００，０００ｃｐｓ又はそれ以下の、好ましくは２０，０００ｃｐｓより小さい粘度を有する。分散液は高固形分及び高粘度であっても安定であり続け、固形分及び粘度を低下させるために希釈することができる。ポリオール中の親水性エチレンオキシドの量が６．０重量％であるポリオールから得られたプレポリマーと水との反応生成物を含むポリウレタン分散液は、４８％（ポリオールの分子量は１０００である）及び４９％（ポリオールの分子量は９００である）においてゲル化する。他方、ポリオールの分子量が９００であり且つ親水性エチレンオキシドポリオールの量が４％である場合には、ポリウレタン分散液は２００，０００ｃｐｓの粘度に達しないうちに固形分を６０％含むことができる。このレベルにおいて、分散液は極めて粘稠な分散液であるが、依然として液体であり、必要に応じて固形分及び粘度を低下させるために希釈可能である。これらの分散液は、高い固体配合量で低粘度を有するように製造できる。例えばポリオール中の親水性アルキレンオキシド総含量を低下させると共に分散液中の微粒子の粒度を低下させることによって、より低い粘度を有する、固形分が約６０重量％の分散液を得ることが可能である。例えば固形分が約６０重量％で低粘度（例えば１００～１，０００ｃｐｓ）のポリウレタン分散液は、分子量１，０００の直鎖ポリオキシエチレンジオールを約２重量％用いることによって得ることができる。

【００６６】

医療用手袋の製造の他に、本発明は、保護手袋、コンドーム、医療用バッグ、医療用バルーン、例えば血管形成術用バルーン、蛇腹、フェースマスク、血圧計カフに適用できる。本発明はまた、カテーテル、医療用チューブ、ガスケット及びｏ－リングを含む薬物送達手段に関連した製品に適用できる。更に、本発明は、例えば非医療用手袋、スイムキャップ、工具の握り、工業用キャップ及びプラグ、ウィンドシールドワイパーブーツ、風船玉、玩具、電気部品、カバー及びガスケットのような多くの非医療用品に適用できる。

【００６７】

本発明のポリウレタン分散液は弾力性があるので、即ち変形時に元の形状に戻ることができるので、それらは外科手術用手袋のような使い捨て手袋の製造に特に適用できる。更に、本発明のポリウレタン分散液から製造された製品は、天然ゴムを基材とするフィルムよりも、熱、放射線及び酸化に対してはるかに安定である。新規フィルムは、天然ゴムのフィルムが脆くなったり変色するような条件下においても元の性質を保持する。これは、外科手術用手袋に効果的な滅菌を行うのにかなり有利である。

【００６８】

本発明の水性ＰＵＤは、積層品、カーペットの裏付下地、フィルム、接着剤、被覆、シーリング材、フォーム、チューブ、パイプ又は造形成形品の製造に使用できる。これらの分散液はまた、複合材料を形成するために他のラテックス、充填剤などとすることができるので有利である。ＰＵＤからこのような物品を製造するための公知の任意の手段を使用できる。例えばＷＯ　９８／４１５５４を参照されたい。

【００６９】

フィルムとして用いるのに望ましい場合には、本発明のポリウレタン分散液は、流延によって又は熱凝固若しくは化学凝固によって製造できる。本発明の医療用具は、目的とする製品の金型又はマンドレル（フォーマー）を凝固剤を含む浸漬浴としての前記ポリウレタン分散液中に浸漬することによって製造するのが好ましい。別法として、金型に凝固剤をコーティングしてから、金型を浸漬浴中に浸漬することもできる。金型を引き出すと、金型は凝固剤がフィルムに作用した水性ポリマーの層で被覆される。多数回の浸漬も随意である。水洗後の凝固フィルムは不所望な水を除去するためにゆっくりと乾燥させることが多い。

【００７０】

適当な凝固剤は、二価陽イオン金属塩、例えば第Ｉ族、第ＩＩ族及び第ＩＩＩ族金属の塩である。好ましいのは硝酸カルシウムである。より好ましくは、凝固剤の量は、浸漬浴全体の３０～４５％の範囲である。凝固剤は最も好ましくは原料の６０～７０重量％の固形分を有する水性硝酸カルシウムを含む。他の二価陽イオン金属塩、例えば塩化カルシウム、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウム及び硫酸アルミニウムも、単独で又は硝酸カルシウムと組合せで使用できる。

【００７１】

本発明のエマルジョンは更に乳化安定性がそれほど重要でないキャスチング用にも使用できる。フィルムは熱凝固及び化学凝固を含む方法によって製造することが多い。これらの方法の間に、下地の表面の分散液は不安定化され、ポリマーは下地上にくっついて、フィルムを形成する。分散液が、下地上に容易には凝固できないほど安定性である場合は、分散液はフィルムの形成に有用ではない。他方、分散液は貯蔵中又は輸送時に凝固するほど不安定である場合も、本発明のフィルムの形成には有用でない。

【００７２】

別法において、フォーマーは最初にオーブン中で予熱する。次いでフォーマーを凝固浴中に浸漬する。フォーマーを浴から取り出した後、凝固剤が表面に付着したフォーマーをオーブン中で乾燥する。次に乾燥凝固剤層を有するフォーマーを前記ポリウレタン分散液中に浸漬する。それからフィルムを有するフォーマーを浸漬浴から取り出し、再びオーブン中で乾燥させる。フィルムは場合によっては湯浴中で浸出させる。次いで、フィルムを有するフォーマーを、粉体スラリー又はポリマーコーティング浴に浸漬する。次に、フォーマーを浴から取り出し、フォーマー上に付着した複合フィルムをオーブン中で硬化させる。生成物をフォーマーからはぎ取る。

【００７３】

これまでの記載から、本発明の新規概念の真の精神及び範囲から逸脱しなければ多くの変形及び変更を行えることがわかるであろう。

【実施例】

【００７４】

以下の非限定的例及び比較の実証は、本発明のより突出した特徴を明らかにする。全て

の製品は、特に断らない限りにおいて重量単位によって示す。

【００７５】

特に断らない限り、全ての百分率は、重量平均分子量で表す。以下の材料を以下の例中で使用する。

ポリエーテルポリオールは、商品名Ｖｏｒａｎｏｌ　９２８７として市販されているＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの製品である合計１２．５％のエチレンオキシド末端キャッピング（各末端に６．２５）を有する分子量２０００のポリオキシプロピレンジオールである。

【００７６】

ポリエステルポリオールは、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙによる２０００／モルの分子量を有するＴｏｎｅ（商標）２２４１、１２４１カプロラクトンポリオールである。

【００７７】

低分子量ジオールは商品名Ｐ４２５として市販されているＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの製品である分子量４２５の全てのポリオキシプロピレンジオールである。

【００７８】

低分子量モノオールは商品名ＭＰＥＧ９５０として市販されているＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの製品である分子量９５０の全てのポリオキシエチレンモノオールである。

【００７９】

ポリイソシアネートＡは商品名ＩＳＯＮＡＴＥ（商標）１２５Ｍとして市販されているＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの製品である９８％の４，４’－異性体含量及び１２５のイソシアネート当量を有するＭＤＩである。

【００８０】

ポリイソシアネートＢは商品名ＩＳＯＮＡＴＥ　５０ｏｐとして市販されているＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの製品である、２，４’－異性体分及び５０のイソシアネート当量を有するＭＤＩと４，４’－異性体分を有するＭＤＩとの５０：５０ＭＤＩ混合物である。

【００８１】

ポリイソシアネートＣは商品名ＶＥＳＴＡＮＡＴ　ＩＰＤＩとして市販されているＣｒｅａｎｏｖａ，Ｉｎｃ．の製品である脂肪族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）である。

【００８２】

ポリイソシアネートＤは商品名Ｈ１２ＭＤＩとして市販されているＢａｙｅｒ　Ｃｏｒｐ．の製品である脂肪族イソシアネート、水素化４，４－ジイソシアナトージシクロヘキシルメタン（Ｈ１２ＭＤＩ）である。

【００８３】

ポリイソシアネートＥはＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの製品である１，３－ビス－（イソシアナトメチルシクロヘキサン）と１，４－ビス－（イソシアナトメチルシクロヘキサン）との５５：４５混合物である。

【００８４】

Ｅ－９００はＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの製品である分子量９００ｇ／モルの直鎖ポリオキシエチレンジオールである。

【００８５】

Ｅ－１０００はＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの製品である分子量１，０００の直鎖ポリオキシエチレンジオールである。

【００８６】

Ｅ－１５００はＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの製品である分子量１，５００の直鎖ポリオキシエチレンジオールである。

【００８７】
ポリアミンＡ－１０００は両端がアミンでキャップされた分子量１０００の直鎖ポリオキシプロピレンジアミン又はポリオキシプロピレンエチレンジアミンである。
【００８８】
Ｒｈｏｄａｃａｌ（商標）ＬＤＳ－２２は陰イオン界面活性剤であり、Ｒｈｏｄｉａの製品である直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの２２％水溶液を含む。
【００８９】
Ｂｉｏｔｅｒｇｅ ＡＳ－４０は、Ｓｔｅｐｈａｎ Ｃｏ．の製品であるα－オレフィンスルホネートを含む陰イオン界面活性剤である。
【００９０】
Ｔｒｉｔｏｎ Ｘ－４０５はＴｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．の製品である非イオン界面活性剤である。
【００９１】
ＤｅＳＵＬＦ（商標）ＴＩＰＡ ＤＢＳ ２５（ＤｅＦｏｒｅｓｔ Ｅｎｔｅｒｐｉｒｓｅｓの商標）界面活性剤はトリイソプロパノールアミンドデシルベンゼンスルホネートの２５％水溶液である。
【００９２】
製造した分散液は、粒度及び粒度分布、表面張力並びに剪断安定性及び保存安定性に関して以下のように特徴づけられた。
粒度及び粒度分布 ポリウレタン分散液の粒度及び粒度分布の測定には動的光散乱（ＣＯＵＬＴＥＲ ＬＳ２３０）を用いた。分散プロセスの間及びその後に取り出したサンプルを希釈し、ＣＯＵＬＴＥＲ ＬＳ２３０中に装填した。ＣＯＵＬＴＥＲ ＬＳ２３０はサンプルの測定前にキャリブレートした。
固形分 分散液の固形分はＩＲ－２００ Ｍｏｉｓｔｕｒｅ Ａｎａｌｙｚｅｒ（Ｄｅｎｖｅｒ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ Ｃｏｍｐａｎｙ）によって測定した。この方法は基本的には分散液からの揮発性成分（水）の除去及び不揮発分（ＰＵ）の量の重量測定に基づく。
粘度 ＰＵＤの粘度は次に２５℃においてスピンドルＮｏ．６が装着されたブルックフィールドＬＶＦ粘度計を用いて測定した。
界面張力 プレポリマーの界面張力はＴｈｅｔａｄｙｎｅ Ｉｎｃ．の製品であるドロップ張力計（ｄｒｏｐ ｔｅｎｓｉｏｍｅｔｅｒ）ＴＲＡＣＫＥＲ（商標）を用いて測定した。
剪断及び保存安定性試験 分散液の剪断安定性はＨａｍｉｌｔｏｎビーチミキサーを用いて測定した。その際、２００ｇのＰＵＤをステンレス鋼のカップに入れ、分散液がそのコンシステンシーを失うまで高速（２０００ｒｐｍ）で剪断する。コンシステンシーを失う時間を用いて剪断安定性を表す。保存安定性に関しては、少量のＰＵＤをガラスバイアル中に入れ、数週間の間、静かに棚の上に置き、沈澱及び粒度の変化を全て観察した。
【００９３】
例１～４（比較例）：
例１～４は、エチレンオキシドジオールを用いずに、５．５及び２．５重量％の界面活性剤並びに種々の界面活性剤を用いる対照実験である。
【００９４】
例１（比較例）
ポリウレタンプレポリマーを製造するために、ポリイソシアネートＡ ２９．１ｇ、ポリイソシアネートＢ ４．２ｇ、ポリエーテルポリオール５２．０ｇ及び低分子量ジオール１４．７ｇをフラスコに加え、９０℃において４時間撹拌した。プレポリマーの遊離－ＮＣＯ分は、粘度が３９，４００ｃｐｓの場合に、６．０１％と測定された。このポリマーの界面張力は１０ダイン／ｃｍよりも高かった。プレポリマーを室温まで冷却し、２．７４インチのＣｏｗｌｅｓブレードを装着した高剪断ミキサーを用いて３０００ｒｐｍで激しく混合しながら、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤（２２．０重量

％活性）２５ｇ（固形分に基づき５．５重量％）及び脱イオン水２０ｇと混合した。剪断を続けながら、この最初の高内相（ＨＩＰＥ）に脱イオン水８８ｇを添加した。最後の分散液を濾過して、存在し得る凝集体を除去した（目に見える凝集体は認められなかった）。全固形分は４５．２重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　２の場合に、２２０ｎｍと測定された。分散液は２分未満の良くない剪断安定性を有していた。

【００９５】

例２（比較例）

２．５重量％のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（２２重量％活性）１１．４ｇを界面活性剤として用いた以外は全て例１を繰り返した。全固形分は４４．５重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．８の場合に、３６７ｎｍと測定された。分散液は３０分未満の良くない剪断安定性を有していた。

【００９６】

例３（比較例）

異なる界面活性剤を用いた以外は全て例１を繰り返した。Ｂｉｏｔｅｒｇｅ　ＡＳ－４０を５．５重量％（固形分に基づく）用いた。二峰性分散液が得られ、棚（shelf）上で４時間後に相が分離した。剪断安定性は測定できなかった。

【００９７】

例４（比較例）

ラウリル硫酸ナトリウム（ＳＬＳ）界面活性剤５．５重量％（固形分に基づく）を用いる以外は全て例１を繰り返した。二峰性分散液が得られ、棚上で相が分離した。

【００９８】

例５～９は、アルキレンオキシドと界面活性剤との併用の効果を示す。

【００９９】

例５～９

例５～９は種々の量のエチレンオキシド（Ｅ－１０００）を用いた。

【０１００】

例５

ポリウレタンプレポリマーを、ポリイソシアネートＡ　２９ｇ、ポリイソシアネートＢ　４．０ｇ、ポリエーテルポリオール５０．０ｇ及び低分子量ジオール１２．０ｇ並びにＥ－１０００　５．０％をフラスコに混入することによって製造し、９０℃において４時間撹拌した。プレポリマーの遊離－ＮＣＯ分は、粘度が３８，０００ｃｐｓの場合に、６．０５％と測定された。このプレポリマーの界面張力は２．５ダイン／ｃｍよりも低かった。プレポリマーを室温まで冷却し、２．７４インチのＣｏｗｌｅｓブレードを装着した高剪断ミキサーを用いて３０００ｒｐｍで激しく混合しながら、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤（２２．０重量％活性）１８．０８ｇ（固形分に基づき４．０重量％）及び脱イオン水２０ｇと混合した。剪断を続けながら、この最初の高内相（ＨＩＰＥ）に脱イオン水８８ｇをゆっくりと添加した。最後の分散液を濾過して、存在し得る凝集体を除去した（凝集体は見られなかった）。全固形分は４６．０重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．２の場合に１４６ｎｍと測定された。分散液は優れた剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず凝固しなかった。従って、本発明の分散液は、高ポリウレタン濃度において輸送及び運搬が可能である。

【０１０１】

例６

４．０重量％（固形分に基づく）のＢｉｏｔｅｒｇｅ　ＡＳ－４０界面活性剤を用いた以外は例５を繰り返した。二峰性分散液が得られ、棚上で４時間後に相分離が起こった。全固形分は４５．９重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．４の場合に１８９ｎｍと測定された。この分散液は優れた剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず少しも凝固しなかった。

【０１０２】

例７

４．０重量％（固形分に基づく）のラウリル硫酸ナトリウム（ＳＬＳ）界面活性剤を用いた以外は例５を繰り返した。単分散粒度を有するポリウレタン分散液が得られ、棚上で４時間後に相分離が起こった。全固形分は４５．９重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．６の場合に約２００ｎｍと測定された。この分散液は非常に良好な剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず少しも凝固しなかった。

【０１０３】

例８

Ｔｒｉｔｏｎ　Ｘ４０５として市販されているエトキシル化ノニルフェノール界面活性剤を４．０重量％（固形分に基づく）用いた以外は例５を繰り返した。単分散粒度を有するポリウレタン分散液が得られ、棚上で４時間後に相分離が起こった。全固形分は４５．９重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．４の場合に約２４０ｎｍと測定された。この分散液は優れた剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず少しも凝固しなかった。

【０１０４】

例９

Ｔｒｉｔｏｎ　Ｘ４０５を２．０重量％（固形分に基づく）及びＲｈｏｄａｃａｌ－ＬＤＳ－２２界面活性剤を２．０重量％用いた以外は例５を繰り返した。単分散粒度を有するポリウレタン分散液が得られ、棚上で４時間後に相分離が起こった。全固形分は４５．９重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．３の場合に２２０ｎｍと測定された。この分散液は優れた剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず少しも凝固しなかった。

【０１０５】

例１０～１３は、ＰＵＤに対する界面活性剤濃度の影響を示す。

【０１０６】

例１０

比較的低濃度のエチレンオキシドジオール（２．０重量％）を有するポリウレタンを含むポリウレタン分散液。

【０１０７】

ポリウレタンプレポリマーを、ポリイソシアネートＡ　３１．０ｇ、ポリイソシアネートＢ、ポリエーテルポリオール６３．０ｇ、ジプロピレングリコール（ＤＰＧ）４．０ｇ及びＥ－１０００　２．０％をフラスコで混合することによって製造し、９０℃において４時間撹拌した。遊離－ＮＣＯ分は、粘度が７３，５００ｃｐｓの場合に、５．２％と測定された。プレポリマーを室温まで冷却し、２．７４インチのＣｏｗｌｅｓブレードを装着した高剪断ミキサーを用いて３０００ｒｐｍで激しく混合しながら、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤（２２．０重量％活性）１８．０８ｇ（固形分に基づき４．０重量％）及び脱イオン水２０ｇと混合した。剪断を続けながら、この最初の高内相（ＨＩＰＥ）に脱イオン水８８ｇをゆっくりと添加した。最後の分散液を濾過して、存在し得る凝集体を除去した（凝集体は見られなかった）。全固形分は４６．０重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．３の場合に１４６ｎｍと測定された。分散液は優れた剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず少しも凝固しなかった。

【０１０８】

例１１～１３

比較的低いエチレンオキシドジオール濃度（２．０重量％）及び比較的低い界面活性剤濃度（２．５、１．５、１．０重量％）を有するポリウレタンプレポリマーを含むポリウレタン分散液。

【０１０９】

例１１

Ｒｈｏｄａｃａｌ－ＬＤＳ－２２陰イオン安定剤を２．５重量％（固形分に基づく）用

いる以外は例１０を繰り返した。全固形分は４５．０重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．２～１．３及び表面張力３９．２ダイン／ｃｍの場合に１８４ｎｍと測定された。この分散液は優れた剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず少しも凝固しなかった。粒度は、剪断試験完了後に変化しなかった。

【０１１０】

例１２

ＬＤＳ－２２陰イオン安定剤を１．５重量％（固形分に基づく）を用いた以外は例１０を繰り返した。全固形分は４５．０重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．２～１．３の場合に３６８ｎｍと測定された。この分散液は優れた剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず少しも凝固しなかった。粒度は、剪断試験完了後に変化しなかった。この分散液は４１．０ダイン／ｃｍの表面張力を示した。

【０１１１】

例１３

Ｒｈｏｄａｃａｌ－ＬＤＳ－２２陰イオン安定剤を１．０重量％（固形分に基づく）を用いた以外は例１０を繰り返した。全固形分は４５．０重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．２～１．３及び表面張力４１．８ダイン／ｃｍの場合に４８３ｎｍと測定された。この分散液は優れた剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず少しも凝固しなかった。粒度は、剪断試験完了後に変化しなかった。

【０１１２】

例１４～１５は、高固形分を有するＰＵＤの製造について記載する。

【０１１３】

例１４

例１０と同一組成のプレポリマー１００ｇを製造した。これを、２．７４インチのＣｏｗｌｅｓブレードを装着した高剪断ミキサーを用いて３０００ｒｐｍで激しく混合しながら、最初にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤（２２．０重量％活性）２０．８ｇ（固形分に基づき４．０重量％）及び脱イオン水２０ｇと混合することによって高固形分ポリウレタン分散液に転化した。剪断を続けながら、この最初の高内相（ＨＩＰＥ）に脱イオン水４８ｇをゆっくりと添加した。最後の分散液を濾過して、存在し得る凝集体を除去した（凝集体は見られなかった）。全固形分は５７．７重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いて１４０ｎｍと測定された。

【０１１４】

例１５

例１０と同一組成のプレポリマー１００ｇを製造した。これを、２．７４インチのＣｏｗｌｅｓブレードを装着した高剪断ミキサーを用いて３０００ｒｐｍで激しく混合しながら、最初にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤（２２．０重量％活性）１１．４ｇ（固形分に基づき２．５重量％）及び脱イオン水２０ｇと混合することによって高固形分ポリウレタン分散液に転化した。剪断を続けながら、この最初の高内相（ＨＩＰＥ）に脱イオン水３０ｇをゆっくりと添加した。最後の分散液を濾過し、全固形分は６２．５重量％と測定された。粒度（容積平均）は、動的光散乱を用いて１８７ｎｍと測定された。分散液は、低固形分の対応物と比較して粘稠であり、棚上で極めて安定であった。サンプルを固形分４５重量％に希釈したところ、高剪断に対して極めて安定であった。

【０１１５】

例１６～１９は、ＰＵＤの粘度がプレポリマー中のアルキレンオキシドポリオールの型に左右されることを示す。特に、これらの例は、分子量が８００～１５００の親水性アルキレンオキシドポリオール又はポリアミンから得られたプレポリマー（プレポリマー中の親水性アルキレンオキシドポリオールの量は０．５～５．５重量％である）のＰＵＤは、比較的高いポリウレタン固形分配合量を示すことができる。

【０１１６】

例１６

プレポリマー（表Ｉに示した組成を有する）２００ｇを３２ｏｚのガラス瓶に入れた。

この瓶をクランプし、２．７５インチのＣｏｗｌｅｓブレードを、液体プレポリマーでちょうど覆われるようにプレポリマー中に挿入した。界面活性剤（Ｒｈｏｄａｃｏｌ－ＬＤＳ－２２）を少量の脱イオン（ＤＩ）水（水全体の～１０％）で希釈し、混合を開始する際にプレポリマー上に注いだ。界面活性剤はＰＵＤの３．０重量％の量で存在した。水の残りをゆっくりと混合物中に添加した。各ポリマーから、種々の固形分を有するポリウレタン分散液を製造した。表ＩＩは、種々のレベルで製造されたＰＵＤの粘度及び固形分５０重量％におけるＰＥＯジオールの分子量を示す。

【０１１７】

【表１】

プレポリマーの組成及びNCO%

		エチレンオキシド			NCO%
MDI (重量%)	ポリオール (V9287) (重量%)	例16 E-900 (重量%)	例17 E-1000 (重量%)	例18 E-1500 (重量%)	測定値
25.75	68.25	6	-	-	5.13
25.25	70.75	4	-	-	5.05
25.5	68.5	-	6	-	5.09
25.4	70.6	-	4	-	5.14
25.1	68.9	-	-	6	5.11
25	75	-	-	4	5.11

【０１１８】

【表２】

種々の分子量を有するPEOジオールを種々の量で用いて製造したPUDの粘度及び粒度の比較

例	PEO	PEOの量（重量%）	粒度		45重量%	凝固	50重量%	凝固	55重量%	凝固	60重量%	凝固
			Dv(nm)									
16	E900	4	145	2700	400	なし	2,700	なし	48,000	なし	210,000	なし
		4.5			15,500	なし	38,000	なし	74,500	なし	300,000	なし
		5			17,400	なし	46,000	なし	185,000	なし	300,000	なし
		5.5	102	62,200	32,800	なし	62,200	なし	190,000	なし	300,000	なし
		6.0	121	>>200,000	73,200	なし	粘稠すぎた	あり	ゲル	あり	300,000	あり
17	E1000	4	103	33,900	500	なし	2,700	なし	48,000	なし	185,000	なし
		4.5			8,920	なし	28,800	なし	68,100	なし	185,000	なし
		5			20,500	なし	32,500	なし	185,000	なし	190,000	なし
		5.5	92	77,300	45,700	なし	77,300	なし	190,000	なし	200,000	なし
		6.0	107	>>200,000	65,000	なし	ゲル	あり	ゲル	あり	500,000	あり
18	E1500	4	119	14,800	20	なし	14,500	なし	58,900	なし	200,000	なし
		4.5			2,090	なし	16,880	なし	180,000	なし	300,000	なし
		5			6,720	なし	80,000	なし	300,000	なし	300,000	なし
		5.5	125	150,000	3,600	なし	150,000	なし	300,000	なし	300,000	なし
		6.0	塊状	固体	11,600	なし	ゲル	あり	ゲル	あり	300,000	あり

【０１１９】

表ＩＩに示すように、６．０重量％のＥ－９００、Ｅ－１０００及びＥ－１５００を用いたポリウレタン分散液は固形分５０重量％において極めて高い粘度を有し、凝固した（ゲル化した）。高固形分（５５～６０重量％）及び２００，０００ｃｐｓより小さい粘度

を有するＰＵＤは、親水性アルキレンオキシドポリオールの量が５．５又はそれ以下であるポリウレタンから再現性よく製造された。親水性アルキレンオキシドポリオールの量が６．０重量％で且つ固形分が５０％のＰＵＤは製造できなかった。

【０１２０】

例１９～２２は、脂肪族ジイソシアネート及びポリエステルポリオールから得られたＰＵＤに関する。

【０１２１】

例１９

ポリウレタンプレポリマーを、２９ｇのポリイソシアネートＡ、ポリイソシアネートＢ、６９．０ｇのポリエーテルポリオール及び２．０％のポリアミンＡをフラスコ中で混合することによって製造し、９０℃で４時間撹拌した。遊離－ＮＣＯ分は、粘度が４８，２００ｃｐｓの場合には６．６％と測定された。プレポリマーを室温まで冷却し、２．７４インチのＣｏｗｌｅｓブレードを装着した高剪断ミキサーを用いて３０００ｒｐｍで激しく混合しながら、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤（２２．０重量％活性）１８．０８ｇ（固形分に基づき４．０重量％）及び脱イオン水２０ｇと混合した。剪断を続けながら、この最初の高内相（ＨＩＰＥ）に脱イオン水８８ｇをゆっくりと添加した。最後の分散液を濾過して、存在し得る凝集体を除去した（凝集体は見られなかった）。全固形分は４６．０重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いて１７２ｎｍと測定された。この分散液は、優れた剪断安定性を有し、粘度の増加にもかかわらず少しも凝固しなかった。

【０１２２】

例２０

ポリウレタンプレポリマーを、１７６ｇのポリイソシアネートＣ、５７６ｇのＴｏｎｅ　１２４１、カプロラクトンジオール、１６ｇの低分子量モノオール及び３２ｇのポリオール１０００をフラスコ中で混合することによって製造し、９０℃において一夜混合した。プレポリマーの遊離－ＮＣＯ分は、４．８重量％と測定された。プレポリマーを６５℃まで冷まし、２．７４インチのＣｏｗｌｅｓブレードを装着した高剪断ミキサーを用いて３０００ｒｐｍで激しく混合しながら、２８．３ｇのＲｈｏｄｏｃａｌ　ＬＤＳ－２２と混合した。剪断を続けながら、この最初の高内相にピペラジン４９ｇをゆっくりと添加した。全固形分は５１重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いて、ＰＤＩ　１．３の場合に２１０ｎｍと測定された。粘度は６００ｃｐｓより小さかった。

【０１２３】

例２１

ポリウレタンプレポリマーを、１９２ｇのポリイソシアネートＤ、５６０ｇのＴｏｎｅ　１２４１、カプロラクトンジオール、１６ｇの低分子量モノオール及び３２ｇのポリオール１０００をフラスコ中で混合することによって製造し、９０℃において一夜混合した。プレポリマーの遊離－ＮＣＯ分は、４．４重量％と測定された。プレポリマーを６５℃まで冷まし、２．７４インチのＣｏｗｌｅｓブレードを装着した高剪断ミキサーを用いて３０００ｒｐｍで激しく混合しながら、２７．８ｇのＲｈｏｄｏｃａｌ　ＬＤＳ－２２と混合した。剪断を続けながら、この最初の高内相にピペラジン４５ｇ及び水１４０ｇをゆっくりと添加した。全固形分は５０．５重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．２～１．３の場合に２８０ｎｍと測定された。粘度は５００ｃｐｓより小さかった。

【０１２４】

例２２

ポリウレタンプレポリマーを、４０．６ｇのポリイソシアネートＥ、１４３．４ｇのＴｏｎｅ　１２４１、カプロラクトンジオール、４ｇの低分子量モノオール及び８ｇのポリオール１０００をフラスコ中で混合することによって製造し、９０℃において一夜混合した。プレポリマーの遊離－ＮＣＯ分は、４．０４重量％と測定された。プレポリマーを６５℃まで冷まし、２．７４インチのＣｏｗｌｅｓブレードを装着した高剪断ミキサーを用

いて３０００ｒｐｍで激しく混合しながら、２２．８ｇのＳＬＳと混合した。剪断を続けながら、この最初の高内相にピペラジン４５ｇ、連鎖延長剤及び水１４０ｇをゆっくりと添加した。全固形分は４９．８重量％と測定された。容積平均粒度は、動的光散乱を用いてＰＤＩ　１．３～２．０の場合に２６８ｎｍと測定された。粘度は５００ｃｐｓより小さかった。

【０１２５】

例２３は、高ＥＯポリオールＰＵＤの製造方法に関する。

【０１２６】

例２３

ポリエーテルポリオール（６３．１重量％）、ポリイソシアネートＡ（３０．９重量％）、ジプロピレングリコール（４重量％）及びＣａｒｂｏｗａｋ（商標）１０００（２重量％，Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの商標）を合することによって、プレポリマーを製造した。

【０１２７】

プレポリマーを、第１のＴに装着された第１のアームを通して１ｋｇ／分の速度で連続的に供給した。Ｒｈｏｄｏｃａｌ　ＬＤＳ２２界面活性剤を、第２のＴの第１のアームを通して０．１４ｋｇ／分の速度で供給し、第２のＴの第２のアームを通って０．５ｋｇ／分の速度で流れる水流と合した。次いで、水／界面活性剤流を第１のＴの第２のアームに通し、プレポリマーと合した。合した水／界面活性剤／プレポリマー流を、２９６４ｒｐｍで運転するＩＫＡ　ＤＲ３－６　ＤＩＳＰＡＸ（商標）ＲＥＡＣＴＯＲロータ・ステータ機器（ＩＫＡ　ＷＯＲＫＳ，Ｉｎｃの商標）の投入口に供給した。

【０１２８】

分散機器への供給材料の比は、プレポリマーが６０．８重量％、界面活性剤が８．３重量％及び水が３０．９重量％であった。水性対有機（界面活性剤を含む）の重量比は０．５２であった。得られた安定なポリ（ウレタン／尿素）ラテックスを水で固形分５５．４に希釈した。Ｃｏｕｌｔｅｒ　ＬＳ２３０粒度分析計で測定された容積平均粒度は０．５３７ミクロンであった。

【０１２９】

例２４（比較例）

ポリエーテルポリオール（６３．６重量％）、ポリイソシアネートＡ（３３．１重量％）、ジエチレングリコール（１．３重量％）及び低分子量モノオール（２．０重量％）を合することによって、プレポリマーを製造した。

【０１３０】

プレポリマーを、第１のＴに装着された第１のアームを通して１ｋｇ／分の速度で連続的に供給した。ＤｅＳＵＬＦ（商標）ＴＩＰＡ　ＤＢＳ２５界面活性剤を、第２のＴの第１のアームを通して０．１４ｋｇ／分の速度で供給し、第２のＴの第２のアームを通って０．５ｋｇ／分の速度で流れる水流と合した。次いで、水／界面活性剤流を第１のＴの第２のアームに通し、プレポリマーと合した。合した水／界面活性剤／プレポリマー流を、２９６４ｒｐｍで運転するＩＫＡ　ＤＲ３－９　ＤＩＳＰＡＸ（商標）ＲＥＡＣＴＯＲロータ・ステータ機器（ＩＫＡ　ＷＯＲＫＳ，Ｉｎｃの商標）の投入口に供給した。実際のデータをＩＡ／Ｐ比０．６４まで外挿することによって、１．４ミクロンの粒度が得られた。これは、1週間未満で棚上でＰＵＤの沈降及び相分離を引き起こした。

【０１３１】

例２５～２７は、固体キャパビリティー及び粘度に対する温度安定性の影響を示す。ＰＯＥジオール分が６重量％未満のＰＵ分散液は、安定なＰＵ分散液を生成し、優れた温度安定性を有していた（表ＩＩ）。

【０１３２】

例２５～２７（比較例）

プレポリマー中のＥ－１０００の量が６～１５重量％とした以外は例１０を繰り返した。水相中の得られたポリウレタン粒子は約１２０ｎｍの極めて小さい粒度を有していた。

疎水性アルキレンポリオールオキシドを６重量％超を含む配合物は、固形分レベルが５０重量％より高いポリウレタン分散液は提供できなかった。表ＩＩＩは、温度の関数としての粘度及び粒度の関係を要約する。

【０１３３】

【表３】

表III

例番号	ポリオール－1000含量		25℃	40℃	50℃	70℃
例１（比較）	0	粘度（cps）	16	13.5	12.5	12.5
	0	粒度（Dv, nm）	369	457	420	443
5	5	粘度（cps）	129	143	169	194.5
		粒度（Dv, nm）	118	118	117	118
例24（比較）	8	粘度（cps）	6340	8900	分散液は加熱の間に凝固	
		粒度（Dv, nm）	107	102		
例25（比較）	10	粘度（cps）	固形分45%の分散液は生成できなかった			
		粒度（Dv, nm）				
例26（比較）	15	粘度（cps）	固形分45%の分散液は生成できなかった			
		粒度（Dv, nm）				

【０１３４】

例２８

硝酸カルシウムの薄層でコーティングされた金属プレート上で、固形分２３％に希釈された分散液を凝固させることによって、フィルムを製造した。このフィルムを４５℃の水浴中で１０分間浸出させ、次いで１１０℃のオーブン中で６０分間、乾燥し且つ姿勢を整えた。フィルムの特性試験は、引張強さ、伸び率並びに伸び率１００％及び２００％における応力であった。剪断老化を行った及び行わない、０．０％及び５．１５％のＥ－１０００を含むポリウレタン分散系のフィルム特性の結果を以下の表ＩＶに示す：

【０１３５】

【表４】

表IV

	PU+E-1000（0%）		PU+E-1000（5.15%）	
	剪断前	剪断老化	剪断前	剪断老化
引張強さ（psi）	4648	剪断安定性試験中に役立たなくなった	3511	3270
伸び率（%）	697		731	744
伸び率100%における応力（psi）	372		272	273
伸び率200%における応力（psi）	613		415	410

【０１３６】

Ｅ－１０００を含む分散液は優れたフィルムを形成した。結果は、５．１５％のポリオール－１０００を含む剪断老化分散液は、その新しい対応物に比較してフィルムの特性を

保っていたが、ポリオール－１０００を含まない分散液は、剪断安定性試験の間に役立たなくなった。

【０１３７】

以上の記載から、本発明の新規概念の真の精神及び範囲から逸脱しなければ、多数の変形及び変更が可能なことがわかるであろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 03/37536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/08 C08G18/48 C09D175/04 C08G18/12

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 C08G C09D

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.
A Y	EP 0 348 105 A (MATRIX MEDICA INC) 27 December 1989 (1989-12-27) page 3, line 21 -page 3, line 42 page 5, line 25 -page 5, line 54 example 1 table 1 claims 1,3,4,7	1-14, 33-58 15-32
A Y	US 6 084 051 A (HOVESTADT WIELAND ET AL) 4 July 2000 (2000-07-04) column 1, line 27 -column 1, line 35 claims 1,3,8	1-14, 33-58 15-32
A	EP 1 164 152 A (ASAHI GLASS CO LTD) 19 December 2001 (2001-12-19) paragraphs '0020!-'0027! claims 1-3	1-58

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 April 2004	16/04/2004

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Heidenhain, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 03/37536

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 218 881 A (ASAHI GLASS CO LTD) 22 April 1987 (1987-04-22) page 11, line 24 -page 13, line 12 example 2 claims 1,2,7	1-58

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 03/37536

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0348105	A	27-12-1989	US	4849458 A	18-07-1989
			AT	94178 T	15-09-1993
			AU	616288 B2	24-10-1991
			AU	3845289 A	12-01-1990
			CA	1331062 C	26-07-1994
			DE	68908968 D1	14-10-1993
			DE	68908968 T2	05-01-1994
			EP	0348105 A2	27-12-1989
			ES	2058528 T3	01-11-1994
			JP	2504650 T	27-12-1990
			JP	3065629 B2	17-07-2000
			NO	900764 A	17-04-1990
			NZ	229578 A	21-12-1990
			WO	8912653 A1	28-12-1989
			ZA	8904494 A	28-03-1990
US 6084051	A	04-07-2000	DE	19824484 A1	09-12-1999
			CA	2272759 A1	02-12-1999
			EP	0962476 A1	08-12-1999
			JP	2000034331 A	02-02-2000
EP 1164152	A	19-12-2001	JP	2002069370 A	08-03-2002
			AU	5007801 A	13-12-2001
			CA	2349792 A1	12-12-2001
			CN	1329116 A	02-01-2002
			EP	1164152 A2	19-12-2001
			US	2002013426 A1	31-01-2002
EP 0218881	A	22-04-1987	JP	1641876 C	18-02-1992
			JP	3004587 B	23-01-1991
			JP	62057467 A	13-03-1987
			DE	3687873 D1	08-04-1993
			DE	3687873 T2	17-06-1993
			EP	0218881 A2	22-04-1987
			US	4945149 A	31-07-1990
			US	5049638 A	17-09-1991

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	テーマコード（参考）
C09D 175/12	***(2006.01)***	C09D 175/12	
C09J 175/04	***(2006.01)***	C09J 175/04	
C09J 175/08	***(2006.01)***	C09J 175/08	
C09J 175/12	***(2006.01)***	C09J 175/12	

(81)指定国 AP(BW,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,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,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,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,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,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 バッタチャールジー，デブクマー
アメリカ合衆国，テキサス ７７５６６，レイク ジャクソン，ウォーターリリィ コート ５４
(72)発明者 エルデム，ベッドリ
アメリカ合衆国，テキサス ７７５８４，ピアーランド，サマー ブリーズ ドライブ ９８１１
(72)発明者 パークス，フランクリン イー.
アメリカ合衆国，テキサス ７７５４１，ジョーンズ クリーク，スティーブン エフ. オースティン ロード ７１１８
(72)発明者 スカッグス，ケネス ダブリュ.
アメリカ合衆国，テキサス ７７５６６，レイク ジャクソン，アロウ ウッド ストリート １１６
(72)発明者 ウァン，クワァン ジェイ.
アメリカ合衆国，テキサス ７７５６６，レイク ジャクソン，ペパーミント ドライブ １１１

Fターム(参考) 4J034 BA07 CA02 CA13 CB03 CB08 CE01 DA01 DA03 DB03 DB07
DF01 DF02 DF04 DF32 DG03 DG04 DG10 DG12 DG23 DK02
DM01 DN01 DN03 DP12 DP15 DP18 HA01 HA07 HA08 HC03
HC12 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67
HC70 HC71 HC73 JA42 QA07 QC05 RA02 RA03 RA11 RA14
RA19
4J038 DG111 DG131 DG271 DG281 DJ011 KA09 MA08 MA10 PB01 PC07
4J040 EF111 EF131 EF291 EF301 EH011 JA03 KA38 MA12 NA02