

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/158024 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)
A41D 19/00 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/002131
- (22) 国際出願日: 2024年1月25日(25.01.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-010164 2023年1月26日(26.01.2023) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 寛樹(TANAKA Hiroki); 〒5920001
大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 鉄井 智博(TETSUI Tomohiro); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: COMPOSITION AND GLOVES

(54) 発明の名称: 組成物及び手袋

(57) Abstract: The present invention provides a composition which contains a urethane resin (A), water (B) and an emulsifying agent (C), wherein: the urethane resin (A) is a reaction product of a polyol (a1) and a polyisocyanate (a2); the polyol (a1) contains a polycarbonate polyol and a nonionic polyol; the emulsifying agent (C) contains an anionic emulsifying agent; and the 500% modulus of a solidified film of this composition is 7 MPa or less. The present invention also provides a composition which contains a urethane resin (A), water (B) and an emulsifying agent (C), wherein: the urethane resin (A) is a reaction product of a polyol (a1) and a polyisocyanate (a2); the polyol (a1) contains a polycarbonate polyol; the emulsifying agent (C) contains an anionic emulsifying agent and a nonionic emulsifying agent; and the 500% modulus of a solidified film of this composition is 7 MPa or less. This composition is capable of forming highly flexible gloves.

(57) 要約: 本発明は、ウレタン樹脂 (A)、水 (B)、及び乳化剤 (C) を含有する組成物であって、ウレタン樹脂 (A) が、ポリオール (a1) とポリイソシアネート (a2) との反応物であり、ポリオール (a1) が、ポリカーボネートポリオール及びノニオン性ポリオールを含み、乳化剤 (C) が、アニオン性乳化剤を含み、組成物の凝固膜の500%モジュラスが7MPa以下である、組成物。ウレタン樹脂 (A)、水 (B)、及び乳化剤 (C) を含有する組成物であって、ウレタン樹脂 (A) が、ポリオール (a1) とポリイソシアネート (a2) との反応物であり、ポリオール (a1) が、ポリカーボネートポリオールを含み、乳化剤 (C) が、アニオン性乳化剤及びノニオン性乳化剤を含み、組成物の凝固膜の500%モジュラスが7MPa以下である、組成物を提供する。この組成物は、高い柔軟性を有する手袋を形成可能である。

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：組成物及び手袋

技術分野

[0001] 本発明は、組成物及び手袋に関する。

背景技術

[0002] 一般にゴム弾性を有する材料として使用されるゴムとしては、天然ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム等が利用されている。これらを手袋に使用した場合、天然ゴムに含まれるたんぱく質によるアレルギーや、これらゴム全般に使用される加硫剤、加硫促進剤によるアレルギーが問題になる場合がある。

[0003] そこで、これらのゴムの代替材料として、上記の物質を含まないゴム弾性を有するウレタン樹脂の利用が有望である。これまで手袋加工ではゴムラテックスが広く利用されており、同じ製造設備で使用できるウレタンディスパージョン（水中にウレタン樹脂が分散等したもの。）への代替が、その中でも特に有望である。（例えば、特許文献1を参照。）

[0004] 特に医療用手袋では、アルコールに対する耐性（耐アルコール性）が求められる。ウレタンディスパージョンとしては、例えば、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオールの導入により、耐アルコール性を向上する手法が有効である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2005-526889号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述した医療用手袋では、耐アルコール性に加えて、高い柔軟性も求められる。ここで、高い柔軟性を有する手袋とは、より具体的には、例えば、500%モジュラスが7MPa以下となるような手袋である。しかしながら、

本発明者らの検討によれば、ポリカーボネートポリオールを原料とするウレタン樹脂を用いて、500%モジュラスが7MPa以下となるような手袋を作製しようとする、手袋の耐アルコール性が損なわれる場合があることが判明した。

[0007] そこで、本発明が解決しようとする課題は、高い柔軟性を有する手袋を形成可能なウレタン樹脂を含む組成物を、当該手袋に優れた耐アルコール性も付与できるように改良することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、検討の結果、ポリカーボネートポリオールを原料とするウレタン樹脂を含む組成物において、ノニオン性の成分（ウレタン樹脂の原料としてのノニオン性ポリオール、又はウレタン樹脂を乳化（分散）させるためのノニオン性乳化剤）を用いることにより、500%モジュラスが7MPa以下となるような手袋を作製した場合に、優れた耐アルコール性も手袋に付与されることを見出した。

[0009] 本発明は、以下の側面を含む。

[1] ウレタン樹脂（A）、水（B）、及び乳化剤（C）を含有する組成物であって、ウレタン樹脂（A）が、ポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）との反応物であり、ポリオール（a1）が、ポリカーボネートポリオール及びノニオン性ポリオールを含み、乳化剤（C）が、アニオン性乳化剤を含み、組成物の凝固膜の500%モジュラスが7MPa以下である、組成物。

[2] ウレタン樹脂（A）、水（B）、及び乳化剤（C）を含有する組成物であって、ウレタン樹脂（A）が、ポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）との反応物であり、ポリオール（a1）が、ポリカーボネートポリオールを含み、乳化剤（C）が、アニオン性乳化剤及びノニオン性乳化剤を含み、組成物の凝固膜の500%モジュラスが7MPa以下である、組成物。

[3] ウレタン樹脂（A）におけるノニオン性ポリオールに由来する構造

単位の含有量が、2.0～5.0質量%である、[1]に記載の組成物。

[4] ノニオン性乳化剤の含有量が、ウレタン樹脂(A)100質量部に対して、0.3～4.0質量部である、[2]に記載の組成物。

[5] ポリオールがアニオン性ポリオールを含まない、[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

[6] [1]～[5]のいずれかに記載の組成物の凝固膜を含む、手袋。

発明の効果

[0010] 本発明の一側面によれば、高い柔軟性を有する手袋を形成可能なウレタン樹脂を含む組成物を、当該手袋に優れた耐アルコール性も付与できるように改良することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一実施形態は、ウレタン樹脂(A)、水(B)、及び乳化剤(C)を含有する組成物(X)である。この組成物(X)は、水(B)中にウレタン樹脂(A)が分散した分散液(エマルジョン)であってよい。

[0012] 組成物(X)には、ノニオン性の成分が含まれる。第一実施形態に係る組成物(X1)では、ウレタン樹脂(A)の原料である後述のポリオール(a1)として、ノニオン性ポリオールが含まれる。第二実施形態に係る組成物(X2)では、乳化剤(C)として、ノニオン性乳化剤が含まれる。以下で説明する内容は、特に断らない限りは、第一実施形態に係る組成物(X1)及び第二実施形態に係る組成物(X2)に共通する内容である。

[0013] ウレタン樹脂(A)は、ポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)との反応物である。ウレタン樹脂(A)は、ポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)のみの反応物であってよく、ポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)とその他の成分(a3)との反応物であってもよい。言い換えれば、ウレタン樹脂(A)は、ポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)とを原料(必須原料)とするものであり、ポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)のみを原料(必須原料)とするものであってよく、ポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)とその他の

成分 (a 3) とを原料 (必須原料) とするものであってもよい。

[0014] ポリオール (a 1) は、ポリカーボネートポリオールを含む。ポリカーボネートポリオールは、ポリカーボネートジオールであってよい。ポリカーボネートポリオール (ポリカーボネートジオール) は、例えば、ジオールと、炭酸エステル及びホスゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種との反応物であってよい。ポリカーボネートポリオールは、高い柔軟性を有する凝固膜が得られやすくなる観点から、好ましくは非晶質のポリカーボネートポリオールである。

[0015] ジオールは、脂肪族ジオール又は脂環式ジオールであってよい。脂肪族ジオールは、例えば、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族ジオールであってよい。脂肪族ジオールとしては、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, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、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, 8-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、及び1, 12-ドデカンジオールが挙げられる。脂環式ジオールとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノール及び1, 3-シクロヘキサジメタノールが挙げられる。

[0016] ジオールは、脂肪族ジオールの一種又は二種以上を含んでよく、より一層優れた耐アルコール性が得られる点から、好ましくは、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、及び1, 6-ヘキサジオールからなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、より好ましくは、1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサジオールを含む。

[0017] 炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、及びプロピレン

カーボネートが挙げられる。これらの炭酸エステルは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0018] ポリカーボネートポリオールの数平均分子量は、500以上、700以上、又は1,000以上であってよく、100,000以下、10,000以下、又は4,000以下であってよい。ポリカーボネートポリオールの数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により測定される。

[0019] 組成物（X1）では、ポリオール（a1）は、ポリカーボネートポリオールに加えて、ノニオン性ポリオールを更に含む。ノニオン性ポリオールとしては、例えば、オキシエチレン構造を有するポリオール（ポリエーテルポリオール）が挙げられる。オキシエチレン構造を有するポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、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等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0020] 組成物（X1）において、ウレタン樹脂（A）は、ポリカーボネートポリオールに由来する構造単位及びノニオン性ポリオールに由来する構造単位を含む。このウレタン樹脂（A）において、より一層優れた耐アルコール性を付与できる観点から、ポリカーボネートポリオールに由来する構造単位の含有量が60～90質量%であり、優れた乳化性と塩凝固性を付与できる観点から、ノニオン性ポリオールに由来する構造単位の含有量が2.0～5.0質量%であることが好ましい。

[0021] 組成物（X1）中のウレタン樹脂（A）におけるポリカーボネートポリオールに由来する構造単位の含有量の下限値は、65質量%又は70質量%であってよい。当該含有量の上限値は、85質量%又は80質量%であってよい。

[0022] 組成物（X1）中のウレタン樹脂（A）におけるノニオン性ポリオールに由来する構造単位の含有量の下限値は、2.5質量%又は3.0質量%であ

ってもよい。当該含有量の上限値は、4.5質量%又は4.0質量%であってもよい。

[0023] ポリイソシアネート(a2)としては、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、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、カルボジイミド化ジフェニルメタンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリ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、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0024] ポリイソシアネート(a2)の含有量は、高い柔軟性を有する凝固膜が得られやすくなる観点から、ウレタン樹脂(A)の原料として用いられるポリオール(a1)、ポリイソシアネート(a2)、及びその他の成分(a3)の合計(重合成分の合計ともいう)を基準として、好ましくは15質量%以下、より好ましくは13質量%以下である。ポリイソシアネート(a2)の含有量は、ウレタン樹脂(A)の重合成分の合計を基準として、5質量%以上又は10質量%以上であってもよい。

[0025] 必要に応じて原料として用いられるその他の成分(a3)としては、例えば鎖伸長剤が挙げられる。鎖伸長剤は、手袋に求められる永久伸びが得られやすい観点から、好ましくはポリアミン系鎖伸長剤であり、より好ましくは三つ以上のアミノ基を有するポリアミン系鎖伸長剤である。ポリアミン系鎖伸長剤としては、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、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、1,3-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'-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、ヒドラジン、ジエチレントリアミン、ポリオキシアルキレントリアミン（ポリオキシプロピレントリアミン等）などが挙げられる。これらのポリアミン系鎖伸長剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0026] ウレタン樹脂（A）は、アニオン性基を有していてもよく、アニオン性基を有していなくてもよい。アニオン性基は、例えば、アニオン性基を有するポリオール（アニオン性ポリオール）に由来する。すなわち、ポリオール（a1）は、アニオン性ポリオールを含んでいてもよく、アニオン性ポリオールを含んでいなくてもよく、また、ウレタン樹脂（A）は、アニオン性ポリオールに由来する構造単位を含んでいてもよく、アニオン性ポリオールに由来する構造単位を含んでいなくてもよい。アニオン性ポリオールとしては、例えば、カルボキシル基を有するポリオールが挙げられる。カルボキシル基を有するポリオールとしては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。

[0027] ウレタン樹脂（A）がアニオン性ポリオールに由来する構造単位を含む場合、ウレタン樹脂（A）におけるアニオン性ポリオールに由来する構造単位の含有量は、ウレタン樹脂（A）を好適に乳化でき、より一層優れた耐アルコール性が得られる観点から、好ましくは0.20~0.70質量%である。当該含有量の下限値は、0.30質量%又は0.35質量%であってもよい。当該含有量の上限値は、0.60質量%以下又は0.50質量%以下であってもよい。

[0028] ウレタン樹脂（A）は、より一層優れた耐アルコール性を有する手袋が得られやすくなる観点から、好ましくはアニオン性基を有さない。すなわち、より一層優れた耐アルコール性を有する手袋が得られやすくなる観点から、ポリオール（a1）は、好ましくはアニオン性ポリオールを含まず、また、ウレタン樹脂（A）は、好ましくはアニオン性ポリオールに由来する構造単

位を含まない。

- [0029] ウレタン樹脂 (A) の含有量は、保存性及び作業性を向上できる点から、組成物 (X) の全量を基準として、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 20 質量%以上であり、好ましくは 60 質量%以下、より好ましくは 50 質量%以下である。
- [0030] 水 (B) としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等を用いることができる。これらの水は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。
- [0031] 水 (B) の含有量は、保存性及び作業性を向上できる点から、組成物 (X) の全量を基準として、好ましくは 30 質量%以上、より好ましくは 45 質量%以上であり、好ましくは 85 質量%以下、より好ましくは 75 質量%以下である。
- [0032] 乳化剤 (C) は、アニオン性乳化剤 (c1) を含む。アニオン性乳化剤 (c1) としては、例えば、オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルカンサルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。これらのアニオン性乳化剤は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。
- [0033] アニオン性乳化剤 (c1) の含有量は、乳化性付与および発泡抑制の観点から、ウレタン樹脂 (A) 100 質量部に対して、好ましくは 1~10 質量部である。当該含有量の下限値は、より好ましくは、2 質量部又は 4 質量部であってもよい。当該含有量の上限値は、より好ましくは、8 質量部又は 6 質量部であってもよい。
- [0034] 組成物 (X2) では、乳化剤 (C) は、アニオン性乳化剤 (c1) に加えて、ノニオン性乳化剤 (c2) を更に含む。ノニオン性乳化剤 (c2) としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、

ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体等が挙げられる。これらのノニオン性乳化剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0035] ノニオン性乳化剤(c2)の含有量は、乳化性付与および塩凝固性付与の観点から、ウレタン樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.3~4.0質量部である。当該含有量の下限値は、より好ましくは、0.5質量部又は1.0質量部であってもよい。当該含有量の上限値は、より好ましくは、3.0質量部又は2.0質量部であってもよい。

[0036] 組成物(X)は、必要に応じてその他の添加剤を更に含有してもよい。その他の添加剤としては、例えば、増粘剤、消泡剤、ウレタン化触媒、シランカップリング剤、充填剤、チキソ性付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤、泡安定剤、顔料、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性付与剤、撥水剤、撥油剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0037] 組成物(X)は、使用用途によって求められる耐久性等に応じて、ウレタン樹脂(A)以外のその他の重合体を更に含有してもよい。その他の重合体としては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ブタジエン共重合体(BR)、イソプレン共重合体(IR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、クロロプレン重合体(CR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、ブチル重合体(IIR)、天然ゴム(NR)等が挙げられる。

[0038] 組成物(X)は、例えば、ポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)とを反応させてウレタン樹脂(A)を合成した後に、当該ウレタン樹脂(A)に、水(B)及び乳化剤(C)を含む乳化剤水溶液を混合することにより得られる。

[0039] その他の成分(a3)として鎖伸長剤を用いる場合、組成物(X)は、例えば、ポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)とを反応させてウ

レタンプレポリマーを合成した後に、当該ウレタンプレポリマーに、水（B）及び乳化剤（C）を含む乳化剤水溶液とを混合し、次いで、鎖伸長剤を添加してウレタン樹脂（A）を合成することにより、得られる。この場合、ウレタンプレポリマーは、末端にイソシアネート基（好ましくは無黄変型イソシアネート基）を有するウレタンプレポリマーである。

[0040] 上記のように、組成物（X）は、有機溶剤を用いなくても、水（B）中にウレタン樹脂（A）が好適に分散した分散液（エマルジョン）となり得る。すなわち、組成物（X）は、有機溶剤を含有しなくてよい。

[0041] 以上説明した組成物（X）を用いて凝固させることにより、高い柔軟性を有する凝固膜（皮膜）が得られる。具体的には、組成物（X）の凝固膜の500%モジュラスは、7MPa以下である。本明細書において、組成物（X）の凝固膜の500%モジュラスは、実施例に記載の方法で測定される500%モジュラスを意味する。

[0042] 組成物（X）の凝固膜は、手袋に好適に用いられ、医療用手袋（手術用手袋）に特に好適に用いられる。すなわち、本発明の他の一実施形態は、組成物（X）の凝固膜を含む手袋であり、好ましくは、組成物（X）の凝固膜を含む医療用手袋（手術用手袋）である。以下、当該手袋の製造方法を説明する。

[0043] 手袋を製造する方法としては、例えば、はじめに手型を凝固剤中に浸漬した後、必要に応じて乾燥することで、手型の表面に凝固剤中の金属塩等を付着させ、次いで、手型を組成物（X）中に浸漬させ、次いでその表面を水で洗浄し、乾燥すると、手型の表面に凝固した皮膜（凝固膜）層が得られ、この皮膜層を手型からはがすことにより皮膜で形成された手袋を製造する方法が挙げられる。この際、組成物（X）は、蒸留水やイオン交換水等で更に希釈してもよい。

[0044] 凝固剤としては、例えば、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化ナトリウム等の金属塩溶液；蟻酸、酢酸等の酸溶液などを用いることができる。金属塩や酸を溶

解しうる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等を用いることができる。凝固剤中に含まれる金属塩は、凝固剤の全量に対して1～50質量%の範囲で含まれることが好ましい。凝固剤中に手型を浸漬する時間は、5～60秒が挙げられる。また、凝固剤は、5～60℃の温度で使用することができる。凝固剤中に浸漬する際の手型の温度は、常温であってもよく、30～80℃に加温されていてもよい。

[0045] 手型には、予めナイロン繊維等の編み物からなる手袋状物が装着されていてもよい。具体的には、はじめに、編み物からなる手袋状物が装着された手型を、凝固剤中に浸漬した後、必要に応じて乾燥することで、手袋状物に凝固剤を含浸する。次いで、手型を組成物(X)中に浸漬した後、その表面を水で洗浄し、乾燥することで、手袋状物の表面に凝固した皮膜(凝固膜)層が形成し、手型から手袋状物を剥離することで、表面に皮膜層が形成された手袋を得ることができる。

実施例

[0046] 以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

[0047] (実施例1)

トリス(2-エチルヘキサン酸)ビスマス0.1質量部の存在下、ポリカーボネートポリオール(1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを原料とするもの、数平均分子量;2,000)を850質量部と、ノニオン性ポリオールとしてポリエチレングリコール(日油株式会社製「PEG1540」、数平均分子量;1540)38質量部と、イソホロンジイソシアネート(IPDI)113質量部とを、NCO%が0.47質量%に達するまで180℃で反応させて、ウレタンプレポリマーAを得た。

[0048] 180℃に加熱したウレタンプレポリマーAと、アニオン性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20質量%水溶液(第一工業製薬株式会社製「ネオゲンS-20F」)、水を二軸押出機(TEM-18SS:芝浦機械株式会社製)に供給、混合することで乳化液を得た。供給液それぞれ

れの流量はウレタンプレポリマーA：10kg/時、乳化剤水溶液：2.5kg/時、水：8.5kg/時、二軸押出機運転条件は50℃、260rpmであった。その後、直ちに、NCO基の95%に相当するアミノ基含量のポリアミン系鎖伸長剤（HUNTSMAN社製「ジェファーミンT-403」）の水希釈液を添加して鎖伸長させ、最終的にウレタン樹脂の含有量が40質量%の組成物（エマルジョン）を得た。なお、実施例1では、ウレタン樹脂におけるノニオン性ポリオールに由来する構造単位の含有量が、3.6質量%であった。

[0049]（実施例2）

トリス（2-エチルヘキサン酸）ビスマス0.1質量部の存在下、ポリカーボネートポリオール（1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールを原料とするもの、数平均分子量；2,000）を765質量部と、ポリエステルポリオール（クローダジャパン社製「PRIPLAST 1838」）を85質量部と、ノニオン性ポリオールとしてポリエチレングリコール（日油株式会社製「PEG1540」、数平均分子量；1540）38質量部と、IPDI 113質量部とを、NCO%が0.47質量%に達するまで180℃で反応させて、ウレタンプレポリマーBを得た。

[0050] 180℃に加熱したウレタンプレポリマーBと、アニオン性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20質量%水溶液（第一工業製薬株式会社製「ネオゲンS-20F」）、水を二軸押出機（TEM-18SS：芝浦機械株式会社製）に同時に供給、混合することで乳化液を得た。供給液それぞれの流量はウレタンプレポリマーB：10kg/時、乳化剤水溶液：2.5kg/時、水：8.5kg/時、二軸押出機運転条件は50℃、260rpmであった。その後、直ちに、NCO基の95%に相当するアミノ基含量のポリアミン系鎖伸長剤（HUNTSMAN社製「ジェファーミンT-403」）の水希釈液を添加して鎖伸長させ、最終的にウレタン樹脂の含有量が40質量%の組成物（エマルジョン）を得た。なお、実施例2では、ウレタン樹脂におけるノニオン性ポリオールに由来する構造単位の含有量が、

3. 6質量%であった。

[0051] (実施例3)

トリス(2-エチルヘキサン酸)ビスマス0.1質量部の存在下、ポリカーボネートポリオール(1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを原料とするもの、数平均分子量;2,000)を850質量部と、ノニオン性ポリオールとしてポリエチレングリコール(日油株式会社製「PEG1540」、数平均分子量;1540)21質量部と、イソホロンジイソシアネート(IPDI)110質量部とを、NCO%が0.47質量%に達するまで180℃で反応させて、ウレタンプレポリマーCを得た。

[0052] 180℃に加熱したウレタンプレポリマーCと、アニオン性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20質量%水溶液(第一工業製薬株式会社製「ネオゲンS-20F」と)、ノニオン性乳化剤としてポリオキシエチレンステアリルエーテル(日本乳化剤株式会社製「ニューコール1807」と)とを、2.5:1.0(重量比)であらかじめ混合した乳化剤水溶液と水を二軸押出機(TEM-18SS:芝浦機械株式会社製)に供給、混合することで乳化液を得た。供給液それぞれの流量はウレタンプレポリマーC:10kg/時、乳化剤水溶液:3.5kg/時、水:6.9kg/時、二軸押出機運転条件は50℃、260rpmであった。その後、直ちに、NCO基の95%に相当するアミノ基含量のポリアミン系鎖伸長剤(HUNTSMAN社製「ジェファーミンT-403」)の水希釈液を添加して鎖伸長させ、最終的にウレタン樹脂の含有量が40質量%の組成物(エマルジョン)を得た。なお、実施例3では、ウレタン樹脂におけるノニオン性ポリオールに由来する構造単位の含有量が2.1質量%であり、ウレタン樹脂100質量部に対するノニオン性乳化剤の含有量が1.9質量部であった。

[0053] (実施例4)

トリス(2-エチルヘキサン酸)ビスマス0.1質量部の存在下、ポリカーボネートポリオール(1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを原料とするもの、数平均分子量;2,000)を850質量部と、

アニオン性ポリオールとして2, 2-ジメチロールプロピオン酸を3. 8質量部と、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 113質量部とを、NCO%が0. 47質量%に達するまで180℃で反応させて、ウレタンプレポリマーDを得た。

[0054] 180℃に加熱したウレタンプレポリマーDと、中和剤として水酸化カリウム10質量%水溶液と、アニオン性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20質量%水溶液 (第一工業製薬株式会社製「ネオゲンS-20F」) と、ノニオン性乳化剤としてポリオキシエチレンステアリルエーテル (日本乳化剤株式会社製「ニューコール1807」) とを、0. 13 : 2. 5 : 1. 0 (重量比) であらかじめ混合した乳化剤水溶液と水を二軸押出機 (TEM-18SS : 芝浦機械株式会社製) に供給、混合することで乳化液を得た。供給液それぞれの流量はウレタンプレポリマーD : 10kg/時、乳化剤水溶液 : 3. 63kg/時、水 : 6. 9kg/時、二軸押出機運転条件は50℃、260rpmであった。その後、直ちに、NCO基の95%に相当するアミノ基含量のポリアミン系鎖伸長剤 (HUNTSMAN社製「ジェファーマミンT-403」) の水希釈液を添加して鎖伸長させ、最終的にウレタン樹脂の含有量が40質量%の組成物 (エマルジョン) を得た。なお、実施例4では、ウレタン樹脂におけるアニオン性ポリオールに由来する構造単位の含有量が0. 39質量%であり、ウレタン樹脂100質量部に対するノニオン性乳化剤の含有量が1. 8質量部であった。

[0055] (比較例1)

温度計、窒素ガス導入管及び攪拌機を備えた窒素置換された容器中で、ポリカーボネートポリオール (1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールを原料とするもの、数平均分子量 ; 2, 000) を600質量部、ポリテトラメチレングリコール (数平均分子量 ; 2, 000) を33質量部、ポリプロピレントリオール (グリセリンとプロピレンオキサイドとの付加物、数平均分子量 ; 6, 000) を181質量部、エチレングリコールを8. 4質量部、2, 2-ジメチロールプロピオン酸を15. 8質量部、4,

4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを154質量部、及び、メチルエチルケトンを用いた反応混合物を991質量部の存在下、70℃で反応させた。反応物が規定粘度に達した時点でメタノール1.0質量部を加えて、1時間攪拌して反応を終了し、更に希釈溶剤としてメチルエチルケトンを498質量部追加することでウレタン樹脂の有機溶剤溶液を得た。

[0056] 次いで、ウレタン樹脂の有機溶剤溶液に、中和剤として48質量%水酸化カリウム水溶液を9.6質量部加えてウレタン樹脂が有するカルボキシル基を中和し、更に水を2,480質量部加え攪拌することにより、ウレタン樹脂の水分散体を得た。次いで、ウレタン樹脂の水分散体を脱溶剤することにより、ウレタン樹脂の含有量が40質量%の組成物（エマルジョン）を得た。

[0057]（比較例2）

温度計、窒素ガス導入管及び攪拌機を備えた窒素置換された容器中で、ポリカーボネートポリオール（1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを原料とするもの、数平均分子量；2,000）を800質量部、3-メチル-1,5-ペンタンジオールを15.4質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸を14.8質量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを160質量部、及び、メチルエチルケトンを用いた反応混合物を990質量部の存在下、70℃で反応させた。反応物が規定粘度に達した時点でメタノール1.2質量部を加えて、1時間攪拌して反応を終了し、更に希釈溶剤としてメチルエチルケトンを498質量部追加することでウレタン樹脂の有機溶剤溶液を得た。

[0058] 次いで、ウレタン樹脂の有機溶剤溶液に、中和剤として48質量%水酸化カリウム水溶液を9.0質量部加えてウレタン樹脂が有するカルボキシル基を中和し、更に水を4,970質量部加え攪拌することにより、ウレタン樹脂の水分散体を得た。次いで、ウレタン樹脂の水分散体を脱溶剤することにより、ウレタン樹脂の含有量が40質量%の組成物（エマルジョン）を得た。

[0059] (比較例3)

オクチル酸第一錫0.1質量部の存在下、ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量; 2,000)を1,000質量部と、ポリエチレングリコール(日油株式会社製「PEG600」、数平均分子量; 600)を18質量部と、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを262質量部とを、NCO%が3.1質量%に達するまで100℃で反応させてウレタンプレポリマーEを得た。

[0060] 70℃に加熱したウレタンプレポリマーEと、ノニオン性乳化剤としてポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体(株式会社ADEKA製「プルロニック(登録商標)L-64」)と、水とを、二軸押出機(TEM-18SS:東芝機械製)に供給、混合することで乳化液を得た。供給液それぞれの流量はウレタンプレポリマーE:10kg/時、乳化剤:0.5kg/時、水:5.8kg/時、二軸押出機運転条件は50℃、260rpmであった。その後、直ちに、NCO基の95%に相当するアミノ基含量のイソホロンジアミン(IPDA)の水希釈液を添加して鎖伸長させ、最終的にウレタン樹脂の含有量が60質量%の組成物(エマルジョン)を得た。なお、比較例3では、ウレタン樹脂におけるノニオン性ポリオールに由来する構造単位の含有量が1.2質量%であり、ウレタン樹脂100質量部に対するノニオン性乳化剤の含有量が4.2質量部であった。

[0061] <500%モジュラスの測定>

まず、以下の(1)~(6)の手順で、実施例及び比較例の各組成物の凝固膜を作製した。

(1) 陶器製手型を10%硝酸カルシウム水溶液に10秒間浸漬した後、引き上げた。

(2) (1)の手型を70℃で2分間乾燥した。

(3) (2)の手型を組成物(エマルジョン)に20秒間浸漬した後、引き上げた。

(4) (3)の手型を20~30℃の水で10分間洗浄した。

(5) (4) の手型を 70℃で 20 分間乾燥した後、120℃で 30 分間乾燥した。

(6) (5) の手型にベビーパウダーを付着させて、手型からウレタン樹脂の凝固膜をはがした。

[0062] 続いて、得られた各凝固膜から、ASTM D412で規定されている「ダンベル TYPE D」に裁断して試験片を得た。この試験片の両端部をチャックで挟み、引張試験機「オートグラフAG-1」（株式会社島津製作所製）を使用して、温度 23 ± 2 ℃、湿度 60 ± 10 %の雰囲気下で、クロスヘッドスピード500mm/分で引張り、試験片の500%モジュラス（MPa）を測定した。この時の標線間距離は20mm、チャック間の初期距離は40mmとした。結果を以下に示す。なお、比較例3の組成物を用いた場合、凝固膜を作製できなかったため、500%モジュラスの測定を実施できなかった。なお、500%モジュラス値が7.0MPa以下である場合に、柔軟性に優れると判断した。

実施例1：2.9MPa

実施例2：2.5MPa

実施例3：2.9MPa

実施例4：4.0MPa

比較例1：6.5MPa

比較例2：2.5MPa

比較例3：測定不可

[0063] <耐アルコール性の評価>

500%モジュラスの測定と同様にして得た試験片を、2-プロパノールに24時間浸漬した。その後、試験片を取り出して、ペーパータオルの間に試験片をはさみ、表面のアルコールを軽く除去し、速やかに引張試験機「オートグラフAG-1」（株式会社島津製作所製）を使用して、500%モジュラスの測定と同様の条件で、試験片の抗張力（MPa）を測定した。結果を以下に示す。なお、比較例3の組成物を用いた場合、凝固膜を作製できな

かったため、耐アルコール性の評価（抗張力の測定）を実施できなかった。
また、抗張力が5.0 MPa以上である場合に、耐アルコール性に優れると判断した。

実施例1 : 7.0 MPa

実施例2 : 8.0 MPa

実施例3 : 7.5 MPa

実施例4 : 6.5 MPa

比較例1 : 1.1 MPa

比較例2 : 0.5 MPa

比較例3 : 測定不可

請求の範囲

- [請求項1] ウレタン樹脂（A）、水（B）、及び乳化剤（C）を含有する組成物であって、
- 前記ウレタン樹脂（A）が、ポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）との反応物であり、
- 前記ポリオール（a1）が、ポリカーボネートポリオール及びノニオン性ポリオールを含み、
- 前記乳化剤（C）が、アニオン性乳化剤（c1）を含み、
- 前記組成物の凝固膜の500%モジュラスが7MPa以下である、組成物。
- [請求項2] ウレタン樹脂（A）、水（B）、及び乳化剤（C）を含有する組成物であって、
- 前記ウレタン樹脂（A）が、ポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）との反応物であり、
- 前記ポリオール（a1）が、ポリカーボネートポリオールを含み、
- 前記乳化剤（C）が、アニオン性乳化剤（c1）及びノニオン性乳化剤（c2）を含み、
- 前記組成物の凝固膜の500%モジュラスが7MPa以下である、組成物。
- [請求項3] 前記ウレタン樹脂（A）における前記ノニオン性ポリオールに由来する構造単位の含有量が、2.0～5.0質量%である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項4] 前記ノニオン性乳化剤（c2）の含有量が、前記ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、0.3～4.0質量部である、請求項2に記載の組成物。
- [請求項5] 前記ポリオールがアニオン性ポリオールを含まない、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物の凝固膜を含む、手袋

o

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/002131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 75/04</i> (2006.01)i; <i>A41D 19/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/40</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/44</i> (2006.01)i FI: C08L75/04; A41D19/00 P; C08G18/00 C; C08G18/40 009; C08G18/44		
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) C08L75/04; A41D19/00; C08G18/00; C08G18/40; C08G18/44		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-179759 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 26 June 2002 (2002-06-26) claims 1-2, paragraphs [0001], [0012], [0017], example 1	1-5
Y		6
X	WO 2020/217813 A1 (DIC CORP.) 29 October 2020 (2020-10-29) comparative example 1	2, 5
A		1, 3-4, 6
Y	WO 2018/186142 A1 (DIC CORP.) 11 October 2018 (2018-10-11) claim 7, paragraph [0002], example 1	6
A	WO 2022/045245 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 03 March 2022 (2022-03-03) entire text	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent 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 16 February 2024		Date of mailing of the international search report 27 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/002131

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2002-179759	A	26 June 2002	(Family: none)	
WO	2020/217813	A1	29 October 2020	US 2022/0220250	A1
				comparative example 1	
				EP 3936659	A1
				KR 10-2021-0129162	A
				CN 113767195	A
				TW 202104327	A
WO	2018/186142	A1	11 October 2018	TW 201842257	A
WO	2022/045245	A1	03 March 2022	US 2023/0323010	A1
				entire text	
				EP 4206399	A1
				KR 10-2023-0039709	A
				CN 116209807	A
				TW 202219101	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 75/04(2006.01)i; A41D 19/00(2006.01)i; C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/40(2006.01)i; C08G 18/44(2006.01)i FI: C08L75/04; A41D19/00 P; C08G18/00 C; C08G18/40 009; C08G18/44		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L75/04; A41D19/00; C08G18/00; C08G18/40; C08G18/44 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-179759 A (旭化成株式会社) 26.06.2002 (2002-06-26) [請求項1]-[請求項2], 段落[0001], [0012], [0017], 実施例1	1-5
Y		6
X	WO 2020/217813 A1 (D I C株式会社) 29.10.2020 (2020-10-29) 比較例1	2,5
A		1,3-4,6
Y	WO 2018/186142 A1 (D I C株式会社) 11.10.2018 (2018-10-11) [請求項7], 段落[0002], 実施例1	6
A	WO 2022/045245 A1 (三井化学株式会社) 03.03.2022 (2022-03-03) 全文	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.02.2024	国際調査報告の発送日 27.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小森 勇 4J 4770 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/002131

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-179759 A	26.06.2002	(ファミリーなし)	
WO 2020/217813 A1	29.10.2020	US 2022/0220250 A1 比較例1	
		EP 3936659 A1	
		KR 10-2021-0129162 A	
		CN 113767195 A	
		TW 202104327 A	
WO 2018/186142 A1	11.10.2018	TW 201842257 A	
WO 2022/045245 A1	03.03.2022	US 2023/0323010 A1 全文	
		EP 4206399 A1	
		KR 10-2023-0039709 A	
		CN 116209807 A	
		TW 202219101 A	