

(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2017-519075

(P2017-519075A)

(43) 公表日 平成29年7月13日 (2017.7.13)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08L 75/04	(2006.01)	C08L 75/04		4J002
A41D 31/00	(2006.01)	A41D 31/00	503K	
C08K 7/02	(2006.01)	C08K 7/02		
C08L 75/12	(2006.01)	C08L 75/12		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-572639 (P2016-572639)	(71) 出願人	315019492
(86) (22) 出願日	平成27年6月10日 (2015.6.10)		インヴィスタ テクノロジーズ エスアエルエル
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月13日 (2017.2.13)		I NVISTA TECHNOLOGIE
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/035106		S S. a. r. l.
(87) 国際公開番号	W02015/191712		スイス 9000 サンクトガレン, フル
(87) 国際公開日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		ールホーフシュトラッセ 160 ツヴァ
(31) 優先権主張番号	62/010, 832		イクニーダーラッスング サンクトガレン
(32) 優先日	平成26年6月11日 (2014.6.11)		Zweigniederlassung
(33) 優先権主張国	米国 (US)		St. Gallen, Flurhofst
(31) 優先権主張番号	62/103, 449		rasse 160, 9000 St. G
(32) 優先日	平成27年1月14日 (2015.1.14)		allen, Switzerland
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	230104019
			弁護士 大野 聖二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散体及びフィルムを含む水性ポリウレタン尿素組成物

(57) 【要約】

ポリウレタン組成物と繊維のアレイとを含む物品であって、該繊維のアレイは、該繊維の一部が該成形物品の内部表面及び該成形物品の外部表面を超えて延びるように、該ポリウレタン組成物中に埋め込まれている、物品。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリウレタン組成物と繊維のアレイとを含む物品であって、前記繊維のアレイは、前記繊維の一部が前記成形物品の内部表面及び前記成形物品の外部表面を超えて延びるように、前記ポリウレタン組成物中に埋め込まれている、物品。

【請求項 2】

24 時間にわたって 100 g/m^2 以上の水蒸気輸送量を有する、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記ポリウレタン組成物が、ポリウレタン分散体から形成される、請求項 1 に記載の物品。 10

【請求項 4】

前記物品が成形される、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 5】

物品を調製するための方法であって、

(a) 物品接触面を有する基材を提供することであって、前記物品接触面が、界面活性剤または湿潤剤を含む、提供することと、

(b) 繊維の内部アレイを前記物品接触面に適用することと、

(c) ポリウレタン分散体を前記繊維のアレイに適用することと、

(d) 繊維の外部アレイを前記分散体に適用することと、 20

(e) 前記物品を乾燥させることと、

(f) 前記物品を前記基材から取り外すことと、を含む、方法。

【請求項 6】

前記基材が、成形型である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記繊維の外部アレイを適用する前に、ポリウレタン分散体の 1 つを超える追加の層を適用することを更に含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

ポリウレタン分散体の 1 つ以上の追加の層を添加する前に、繊維の 1 つ以上の追加のアレイを適用することを更に含む、請求項 7 に記載の方法。 30

【請求項 9】

前記ポリウレタン分散体が、ポリウレタン尿素を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 10】

前記繊維の内部アレイ及び前記繊維の外部アレイが、ポリウレタン分散体層中に埋め込まれ、前記物品の内部表面及び外部表面を部分的に超えて延びる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 11】

前記物品が、衣類、スリーブ、包帯、及び手袋からなる群から選択される、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】 40**【技術分野】****【0001】**

繊維または布地を含むポリウレタン物品が含まれる。これらは、ポリウレタンで含浸させた表面または布地に埋め込まれた繊維のアレイを含む成形されたポリウレタン物品であり得る。この物品は、ポリウレタン分散体を用いて調製される。

関連技術の概要

【0002】

ラテックスまたはゴムは、例えば、手袋、指サック等の様々な成形物品で用いられることが知られている。しかしながら、特にラテックスに対する、アレルギーの有病率を考えると、代替的なポリマーが所望され得る。 50

【発明の概要】

【0003】

皮膚接触表面を有する衣類、成形物品または他の基材に含まれる場合、ポリウレタン組成物が、天然ラテックスまたはゴムに取って代わることがより望ましいかもしれない。理想的には、ポリウレタンは、既存材料の柔軟性及び弾力性を提供するであろう。

【0004】

いくつかの実施形態は、ポリウレタン組成物と繊維のアレイとを含む成形物品を提供し、該繊維のアレイは、繊維の一部が、成形物品の内部表面及び成形物品の外部表面を超えて延びるように、ポリウレタン組成物中に埋め込まれている。

【0005】

1つの好適なポリウレタン分散体は、

(a) ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのポリオールであって、600～4000の数平均分子量を有するポリオールと、

(b) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成員を含むポリイソシアネートと、

(c) (i) ポリイソシアネートと反応することができるヒドロキシ基と、(ii) 中和時に塩を形成することができる少なくとも1つのカルボン酸基であって、ポリイソシアネートと反応することができない、少なくとも1つのカルボン酸基と、を含む少なくとも1つのジオール化合物と、

(d) 中和剤と、

【0006】

(e) 連鎖延長剤と、の反応生成物であるポリマーを含む。成形物品を調製する方法も提供される。この方法は、

(a) 物品接触面を有する成形型を提供することであって、物品接触面が、界面活性剤または湿潤剤を含む、提供することと、

(b) 繊維の内部アレイを物品接触面に適用することと、

(c) ポリウレタン分散体を繊維のアレイに適用することと、

(d) 繊維の外部アレイを分散体に適用することと、

(e) 物品を乾燥させることと、

(f) 物品を該成形型から取り外すことと、を含む。

【0007】

成形物品を調製する方法も提供される。この方法は、

(a) 物品接触面を有する成形型を提供することであって、物品接触面が、界面活性剤または湿潤剤を含む、提供することと、

(b) 任意に、繊維の内部アレイを物品接触面に適用すること（これは、繊維が外部表面上のみに必要とされる場合、除外されてもよい）と、

(c) ポリウレタン分散体を繊維のアレイに適用することと、

(d) 任意に、繊維の外部アレイを分散体に適用すること（これは、繊維が内部表面上のみに必要とされる場合、除外されてもよい）と、

(e) 物品を乾燥させることと、

(f) 物品を該成形型から取り外すことと、を含む。

【0008】

ポリウレタン尿素組成物で被覆及び／または含浸された物品も含まれる。この物品は、不織布シートなどの布地を含んでもよい。不織布は、スパンレースまたは水流交絡不織布などの任意の好適な不織布であってもよい。

【0009】

ポリウレタン尿素組成物と繊維及び／または布地（これは不織布であってもよい）のアレイとを含む物品も提供される。ポリウレタン尿素組成物は、物品、基材、成形型等に塗布され得る分散体を含む。この分散体は含んでもよい 1つの好適なポリウレタン分散体

10

20

30

40

50

は、

(a) ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのポリオールであって、600～4000の数平均分子量を有するポリオールと、

(b) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成員を含むポリイソシアネート、例えば、脂肪族ジイソシアネートのみを含むポリイソシアネートと、

(c) (i) ポリイソシアネートと反応することができるヒドロキシ基と、(ii) 中和時に塩を形成することができる少なくとも1つのカルボン酸基であって、ポリイソシアネートと反応することができない、少なくとも1つのカルボン酸基と、を含む少なくとも1つのジオール化合物と、

(d) 中和剤と、

(e) 連鎖延長剤と、の反応生成物であるポリマーを含む。

【0010】

更なる実施形態には、成形物品に有用なポリウレタン尿素水性分散体を調製するためのプロセスがある。安定な分散体は、約500ガロン超、及び約1000ガロン超のバッチを含む、商業的規模で調製されてもよい。

【発明を実施するための形態】

【0011】

成形物品の調製に有用な水性ポリウレタン分散体は、特定のウレタンプレポリマーから提供され、これらのウレタンプレポリマーもまた、いくつかの実施形態の態様を形成する。

【0012】

いくつかの態様において、ポリウレタン尿素の分散体を作製するためのセグメント化されたポリウレタン尿素は、a) ポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、ポリブタジエングリコールまたはそれらの水素化誘導体、及びヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンを含むが、これらに限定されない、500～5000（例えば、約600～4000及び600～3500）の間の数平均分子量のポリオールまたはポリオールコポリマーもしくはポリオール混合物と、b) 脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートなどのジイソシアネートを含む、ポリイソシアネートと、c) (i) ポリイソシアネートと反応可能なヒドロキシ基、及び(ii) 中和時に塩を形成可能な少なくとも1つのカルボン酸基であって、ポリイソシアネートと反応不能である、少なくとも1つのカルボン酸基、を含むジオール化合物と、d) 水またはジアミン連鎖延長剤などの連鎖延長剤と、e) 任意に、ブロック剤または連鎖停止剤としてのモノアルコールまたはモノアミン（第一級または第二級）、及び任意に、少なくとも3つの第一級または第二級アミン基を有する有機化合物またはポリマーと、を含む。

【0013】

キャップグリコールとしても知られる、いくつかの実施形態のウレタンプレポリマーは一般に、プレポリマーが水中に分散され連鎖延長される前の、ポリオールと、ポリイソシアネートと、中和時に塩形成可能な化合物との反応生成物として概念的に説明することができる。このようなプレポリマーは典型的には、プレポリマー組成物の粘度を減少させるのに有用であり得る溶媒を使用して、または使用せずに、1つ以上のステップで作製することができる。

【0014】

プレポリマーが分散体中に残留するであろう揮発性の少ない溶媒（NMPなど）に溶解されるか、後に除去され得るアセトンまたはメチルエチルケトン（MEK）のような揮発性溶媒に溶解されるか、あるいは何の溶媒も使用せずに水中に分散されるかに応じて、分散調製法は実際的に、それぞれ、溶媒法、アセトン法またはプレポリマー混合法として分類することができる。プレポリマー混合法は、環境的及び経済的利点を持ち、実質的に何

10

20

30

40

50

の添加溶媒をも伴わずに水性分散体の調製に使用することができる。

【0015】

プレポリマー混合法において、プレポリマーの粘度は、溶媒による希釈を伴っても伴わなくても、水中で移動され分散されるのに十分なほど妥当に低いことが重要である。一実施形態は、この粘度の要件を満たし、プレポリマーまたは分散体中に何の有機溶媒を有しない、このようなプレポリマーから誘導されるポリウレタン尿素の分散体に関する。本発明によれば、プレポリマーは、ポリオールと、ジイソシアネートと、ジオール化合物との反応生成物である。

【0016】

いくつかの実施形態は、従来の技術により、基材へのコーティング、接着、及び積層のための接着材として加工され、直接適用され得る（すなわち、いかなる更なる接着材の必要性も伴わずに）、無溶媒の安定な水性ポリウレタン分散体である。水性ポリウレタン分散体には、本質的に揮発性有機物質を発生せず、生成時の許容され得る硬化時間、ならびに完成品及び実際の用途における良好な接着力、熱抵抗、及び伸縮／回復特性が提供され得る。

【0017】

この基材は、いくつかの異なる布地または物品のいずれであってもよい。

【0018】

本明細書で使用されるとき、用語「分散体」は、分散相が微細に粉碎された粒子からなり、また連続相が液体、固体または気体であり得る、系を指す。

【0019】

本明細書で使用されるとき、用語「水性ポリウレタン分散体」は、脱イオン水を含む、水などの水性媒質中に分散された、任意に溶媒を含む、少なくともポリウレタンまたはポリウレタン尿素ポリマーもしくはプレポリマー（本明細書に記載されるポリウレタンプレポリマーなど）を含む組成物を指す。

【0020】

本明細書で使用されるとき、用語「溶媒」は、別途指定されない限り、揮発性有機溶媒（例えばアセトン）及びいくらか揮発性が少ない有機溶媒（N-メチルピロリドン（NMP））を含む有機溶媒を含む非水性媒質を指す。

【0021】

本明細書で使用されるとき、用語「無溶媒」または「無溶媒系」は、組成物または分散成分のバルクが溶媒中に溶解もしくは分散されていない組成物または分散体を指す。

【0022】

本明細書で使用されるとき、用語「布地」は、あらゆるニット、織物または不織材を含むことを意味する。ニット布地は、平らなニット、円形のニット、経編地、細いゴム紐またはレースであってもよい。織物布は、あらゆる構造物、例えば、サテン、ツイル、平織り、オックスフォード織り、バスケット織りまたは細いゴム紐であってもよい。不織材は、メルトブロー、スパンボンド、湿式堆積、毛羽立て繊維基材のステーブルウェブ等のうちの1つであってもよい。

【0023】

本明細書で使用されるとき、用語「ハードヤーン」は、実質的に伸びない糸を指す。

【0024】

本明細書で使用されるとき、用語「に由来する」は、別の物体からある物質を形成することを指す。例えば、フィルムはまたは成形物品は、乾燥された分散体由来することができる。

【0025】

いくつかの実施形態の水性分散体から流延されるフィルムの別の利点は、フィルムの感触または触覚に関するものである。それらは、皮膚接触用途に対する更なる利点である移動を減少させるために望まれる摩擦を維持しながら、シリコーンゴムまたは市販の熱可塑性フィルムと比較してより柔らかい感触を与える。更に、より低い曲げ弾性率が、より良

10

20

30

40

50

いドレープ及び布地の手触りを与える。繊維のアレイの封入は、物品を形成するフィルムの感触に更なる改善を提供する。

【0026】

本明細書に記載の水性分散体から分散体として適用されるときのパリウレタンまたはポリウレタン尿素組成物の所望の効果に応じて、フィルム中のポリマーの重量平均分子量は約40,000～約150,000、約100,000～約150,000、及び約120,000～約140,000を含む、約40,000～約250,000に変化してもよい。

【0027】

多種多様な繊維及び糸が、成形物品であり得るいくつかの実施形態の物品で使用されてもよい。これらとしては、綿、羊毛、アクリル、ポリアミド（ナイロン）、ポリエステル、スパンデックス、再生セルロース、ゴム（天然または合成）、竹、絹、大豆、ポリオレフィン、例えば、エラストマーであってもまたはエラストマーでなくてもよいポリエチレンもしくはポリプロピレン、またはこれらの組み合わせが含まれる。繊維は、並列型または偏心型断面の非エラストマー系ポリマーからのエラストマー系繊維または弾性繊維などの弾性であってもよい。短繊維が、物品の表面を超えて延びる繊維のアレイを得るために最も有用である。この繊維は、ステープルファイバと称されてもよい。あるいは、短繊維は、フロックと称されてもよい。

【0028】

ポリウレタン組成物の成分が、以下により詳細に説明される。

ポリオール

【0029】

本発明によるウレタンプレポリマーを調製するための出発材料として適切なポリオール成分は、約600～約3,500または約4,000の数平均分子量の、ポリエーテルグリコール、ポリカーボネートグリコール及びポリエステルグリコールである。

【0030】

使用することができるポリエーテルポリオールの例は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラヒドロフラン及び3-メチルテトラヒドロフランの開環重合及び／または共重合から、あるいは各分子中に12個未満の炭素原子を有する多価アルコール、好ましくはジオールまたはジオール混合物、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール及び1,12-ドデカンジオール、の縮合重合からの、2個以上のヒドロキシ基を有するグリコールを含む。線状の二官能性ポリエーテルポリオールが好ましく、二官能性の約1,700～約2,100の分子量のポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（例えばTerathane（登録商標）1800（Invista））が本発明において特に好ましい。

【0031】

使用することができるポリエステルポリオールの例は、各分子中に12個以下の炭素原子を有する低分子量の脂肪族ポリカルボン酸及びポリオールまたはそれらの混合物の縮合重合により生成される、2個以上のヒドロキシ基を有するエステルグリコールを含む。適切なポリカルボン酸の例はマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸及びドデカンジカルボン酸である。ポリエステルポリオールを調製するために適したポリオールの例は、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール及び1,12-ドデカンジオールである。約5℃～約50℃の融点を有する線状二官能性ポリエステルポリオールが好ましい。

【0032】

使用することができるポリカーボネートポリオール例は、ホスゲン、クロロギ酸エステル、ジアルキルカーボネートまたはジアルシルカーボネートと、各分子中に12個以下の炭素原子を有する、低分子量の脂肪族ポリオールまたはそれらの混合物の縮合重合により生成される、2個以上のヒドロキシ基を有するカーボネートグリコールを含む。ポリカーボネートポリオールを調製するために適切なポリオール例は、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール及び1,12-ドデカンジオールである。約5℃～約50℃の融点を有する線状二官能性ポリカーボネートポリオールが好ましい。

ポリイソシアネート

【0033】

適切なポリイソシアネート成分例は、ジイソシアネート、例えば1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,12-ジイソシアナトドデカン、イソフロンジイソシアネート、トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ジイソシアナト-2-メチルペンタン、ジイソシアナトシクロヘキサン、メチレン-ビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、テトラメチル-キシレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、トルエンジイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)、フェレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート及びこのようなジイソシアネートの混合物を含む。ジイソシアネートは例えば、芳香族ジイソシアネート、例えばフェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシレンジイソシアネート、ピフェレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)及びこれらの組み合わせであってもよい。

【0034】

本発明によるウレタンプレポリマーを作製するための別の出発材料として適するポリイソシアネート成分は、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)及び2,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)を含み、約65:35～約35:65の、好ましくは約55:45～約45:55の範囲内の、そしてより好ましくは約50:50の、4,4'-MDI対2,4'-MDI異性体比率の範囲内であるジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の異性体混合物であり得る。適切なポリイソシアネート成分例は、Mondur(登録商標)ML(Bayer)、Lupranate(登録商標)MI(BASF)及びIsonate(登録商標)50 O, P'(Dow Chemical)を含む。

ジオール

【0035】

本発明によるウレタンプレポリマーを調製するために、更なる出発材料として適するジオール化合物は、(i)ポリイソシアネートと反応可能な2つのヒドロキシ基と、(ii)中和時に塩形成可能で、ポリイソシアネート(b)と反応不可能な少なくとも1つのカルボン酸基と、を有する、少なくとも1つのジオール化合物を含む。1つのカルボン酸基を有するジオール化合物の典型的な例は、2,2-ジメチルプロピオン酸(DMPA)、2,2-ジメチルブタン酸、2,2-ジメチルバレリン酸、及びDMPA重合開始のカプロラクトン、例えばCAPA(登録商標)HC 1060(Solvay)が含まれる。本発明では、DMPAが好ましい。

中和剤

【0036】

酸基を塩の基に変換するために適切な中和剤例は、第三級アミン(例えばトリエチルアミン、N,N-ジエチルメチルアミン、N-メチルモルホリン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン及びトリエタノールアミン)及びアルカリ金属水酸化物(例えばリチウム、ナトリウム及びカリウムの水酸化物)を含む。第一級及び/または第二級アミンもまた

、酸基の中和剤として使用することができる。中和の度合いは一般に、酸基の約60%～約140%、例えば約80%～約120%の範囲内にある。

連鎖延長剤

【0037】

本発明で有用な連鎖延長剤は、ジアミンの連鎖延長剤及び水を含む。有用な連鎖延長剤の多数の例が当業者に既知である。適切なジアミンの連鎖延長剤の例としては、1, 2-エチレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、1, 2-シクロヘキサレンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、イソフォロン・ジアミン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、メタ-テトラメチルキシレンジアミン、及び500未満の分子量のJeffamine(登録商標)(Texaco)が挙げられる。ポリウレタンが所望される場合、ジオール連鎖延長剤が含まれてもよい。

10

界面活性物質

【0038】

適切な界面活性物質(界面活性剤)の例は、アニオン性、カチオン性、または非イオン性の分散体または界面活性剤、例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エトキシ化アルキルフェノール、例えばエトキシ化ノニルフェノール、及びエトキシ化脂肪アルコール、ラウリルピリジニウムブロミド、ポリエーテルホスフェート及びホスフェートエステル、修飾アルコール-エトキシレート、ならびにこれらの組み合わせが含まれる。

20

ブロック剤

【0039】

イソシアネート基に対するブロック剤は一官能性アルコールまたは一官能性アミンのいずれであってもよい。ブロック剤は水性媒質、例えば脱イオン水中へのプレポリマーの分散前及び後を含むプレポリマーの形成前、プレポリマーの形成中、またはプレポリマーの形成後のいつでも添加することができる。いくつかの実施形態では、ブロック剤は、任意選択で、使用されるかまたは排除することができる。他の実施形態では、ブロック剤はプレポリマーの重量に基づいて、約0.1%～約6.0%、及び約1.0%～約4.0%を含む約0.05%～約10.0%の量で含まれることができる。ブロック剤は最終分散体の重量に基づいて、約0.05%～約3%及び約0.1%～約1.0%を含む約0.01%～約6.0%の量で存在することができる。

30

【0040】

ブロック剤を包含することは、分散体中のポリマーの重量平均分子量に対する制御を可能にし、かつポリマーの分子量分布に対する制御を提供する。この制御をもたらすブロック剤の効果は、ブロック剤の種類、及びブロック剤が分散体の調製中にいつ添加されるかに左右される。例えば、一官能性アルコールはプレポリマーの形成前、プレポリマーの形成中またはその後に添加することができる。一官能性アルコールのブロック剤はまた、プレポリマーがその中に分散される水性媒質に、またはプレポリマーの水性媒質中への分散直後に添加することができる。しかしながら、最終分散体中のポリマーの分子量及び分子量分布に対する制御が所望されるときには、それが分散される前にプレポリマーの一部として添加され、反応される場合には、一官能性アルコールは最も有効であり得る。一官能性アルコールがプレポリマーの分散中またはその後に水性媒質に添加される場合は、ポリマーの分子量を制御するその効果は、競合する連鎖延長反応のために低減されるであろう。

40

【0041】

本発明で有用な一官能性アルコールの例は、1～18個の炭素有する脂肪族及び脂環式の第一級ならびに第二級アルコール、500未満の分子量を含む約750未満の分子量を有するフェノール、置換フェノール、エトキシ化アルキルフェノール及びエトキシ化脂肪アルコール、ヒドロキシアミン、ヒドロキシメチル及びヒドロキシエチル置換第三級アミン、ヒドロキシメチル及びヒドロキシエチル置換複素環式化合物ならびにこれらの

50

組み合わせよりなる群から選択される少なくとも1つの成員を含み、これらはフルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、N-(2-ヒドロキシエチル)スクシンイミド、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、メタノール、エタノール、ブタノール、ネオペンチルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサンメタノール、ベンジルアルコール、オクタノール、オクタデカノール、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-(ジエチルアミノ)エタノール、2-ジメチルアミノエタノール及び4-ピペリジンエタノール、ならびにそれらの組み合わせが含まれる。

【0042】

一官能性アミン化合物、例えば一官能性ジアルキルアミンが、イソシアネート基のブロック剤として使用されるときは、それもまた分散体の調製期間のいかなるときに添加されてもよく、望ましくは、一官能性アミンのブロック剤はプレポリマーの分散期間中またはその後に水性媒質に添加される。例えば、一官能性アミンのブロック剤はプレポリマーが分散された直後に水混合物に添加することができる。

10

【0043】

適切な一官能性ジアルキルアミンのブロック剤の例は、N,N-ジエチルアミン、N-エチル-N-プロピルアミン、N,N-ジイソプロピルアミン、N-tert-ブチル-N-メチルアミン、N-tert-ブチル-N-ベンジルアミン、N,N-ジシクロヘキシルアミン、N-エチル-N-イソプロピルアミン、N-tert-ブチル-N-イソプロピルアミン、N-イソプロピル-N-シクロヘキシルアミン、N-エチル-N-シクロヘキシルアミン、N,N-ジエタノールアミン及び2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを含む。水中への分散の前のプレポリマーのイソシアネート基に対するアミンのブロック剤のモル比率は一般に、約0.05~約0.50、例えば約0.20~約0.40の範囲にわたるべきである。脱ブロック反応のために、触媒が使用されてもよい。

20

【0044】

プレポリマーが分散され、ブロック剤が添加された後に、任意に、ポリマー1モル당りに少なくとも3個以上の第一級及び／または第二級アミノ基を有する、少なくとも1種のポリマー成分(MW>約500)を水媒質に添加することができる。適切なポリマー成分の例としては、ポリエチレンイミン、ポリ(ビニルアミン)、ポリ(アリルアミン)及びポリ(アミドアミン)デンドリマー及びこれらの組み合わせが含まれる。

他の添加剤

30

【0045】

適切な消泡剤または脱泡剤または発泡調節剤の例としては、Additive 65及びAdditive 62(Dow Corningからのシリコーンベースの添加剤)、FoamStar(登録商標)I 300(Cognisからの鉱油ベースのシリコーンを含まない脱泡剤)及びSurfynol(商標)DF 110L(Air Products & Chemicalsからの高分子のアセチレングリコールの非イオン界面活性剤)が含まれる。

【0046】

適切なレオロジー修飾剤の例としては、疎水性に修飾されたエトキシレートウレタン(HEUR)、疎水性に修飾されたアルカリ膨張性エマルジョン(HASE)及び疎水性に修飾されたヒドロキシエチルセルロース(HMHEC)が含まれる。

40

【0047】

水性分散体またはプレポリマー中に、任意に含むことができる他の添加物は：抗酸化剤、UV安定剤、着色剤、顔料、架橋剤、相変化物質(すなわち、Outlast Technologies, Boulder, Coloradoから市販されているOutlast(登録商標))、抗微生物剤、鉱物(すなわち、銅)、微小カプセル封入健康添加物(すなわち、アロエベラ、ビタミンEゲル、アロエベラ、海草、ニコチン、カフェイン、香り(scent)または芳香(aroma))、ナノ粒子(すなわち、シリカまたは炭素)、炭酸カルシウム、難燃剤、抗接着添加物、塩素分解抵抗性添加物、ビタミン剤、医薬、香料、電気伝導性添加物及び／または染料補助剤を含む。プレポリマーまたは水性

50

分散体に添加することができる他の添加物は、接着促進剤、帯電防止剤、窪み抑制剤 (anti-cratering agents)、クロール抑制剤 (anti-crawling agents)、光学的光沢剤、凝集剤、電気伝導性添加物、蛍光添加物、流動、水平化剤、凍結-融解安定剤、滑沢剤、有機及び無機充填剤、保存剤、表面模様加工剤、熱変色添加物、除虫剤ならびに湿潤剤が含まれる。

【0048】

任意選択の添加剤は、プレポリマーが分散される前、その間またはその後に水性分散体に添加されてもよい。

【0049】

プレポリマーの混合法において、プレポリマーは出発材料、すなわちポリオール、ポリイソシアネート及びジオール化合物を一段階で一緒に混合し、約50℃～約100℃の温度で、全てのヒドロキシ基が本質的に消費され、イソシアネート基の所望のNCO%が達成されるまで妥当な時間に反応させることにより調製することができる。あるいは、このプレポリマーは最初に、ポリオールを過剰なポリイソシアネートと反応させ、次に、プレポリマーの最終的所望NCO%が達成されるまで、ジオール化合物と反応させることにより、二段階で調製することができる。NCO%は例えば、約1.3～約6.5、例えば約1.8～約2.6の範囲にわたることができる。注目すべきことには、いかなる有機溶媒も必要ではないが、反応の前、その間またはその後に出発材料に添加またはそれと混合してもよい。プレポリマー形成を容易にするために、任意に触媒を使用してもよい。

【0050】

いくつかの実施形態では、プレポリマーは、ポリオール、ポリイソシアネート、及びジオールを含み、これらは一緒に合わされ、プレポリマーの総重量に基づき、以下の重量百分率の範囲で、

約61%～約80%を含む、約34%～約89%のポリオール、

約18%～約35%を含む、約10%～約59%のポリイソシアネート、及び

約2.0%～約4.0%を含む、約1.0%～約7.0%のジオール化合物で、提供される。

【0051】

一官能性アルコールは、完全な分散体中のポリウレタン尿素ポリマーの重量平均分子量を制御するために、プレポリマーとともに含まれてもよい。

【0052】

ポリオール、ポリイソシアネート、ジオール化合物及び、任意にブロック剤（例えば一官能性アルコール）から調製されるプレポリマーは、40℃における落下ボール法により測定される、約4,500ポアズ未満を含む約6,000ポアズ未満のバルク粘度（存在する溶媒を伴ってまたは伴わずに）を有することができる。（ジオール化合物からの）ポリマー連鎖に沿ってカルボン酸基を含むこのプレポリマーを、酸とイオン塩を形成するための少なくとも1種の中和剤、少なくとも1種の界面活性剤（イオン性及び／または非イオン性分散剤または界面活性剤）ならびに、任意に、少なくとも1つの連鎖延長成分を含む脱イオン水媒質中に、高速度分散装置を使用して分散させることができる。あるいは、水媒質中に分散される前に、中和剤をプレポリマーと混合することができる。プレポリマーが分散される前に、その間に、またはその後に、少なくとも1つの消泡剤及び／または脱泡剤及び／または少なくとも1つのレオロジー修飾剤を水媒質に添加することができる。

【0053】

ポリウレタン水性分散体は、分散体の所望される最終的用途に応じて広範な固形分含量を含むことができる。いくつかの実施形態の分散体に適した固形分含量の例として、約10%～約50重量%、例えば約30%～約45重量%が含まれる。

【0054】

ポリウレタンの水性分散体の粘度もまた、加工及び適用の条件に応じて、約10センチポアズ～約100,000センチポアズの広範な範囲にわたることができる。例えば、一

実施形態では、粘度は約 500 センチポアズ～約 30,000 センチポアズの範囲内にある。粘度は適量の増粘剤、例えば水性分散体の総重量に基づいて、約 0～約 2.0 重量%を使用することにより様々であってもよい。

【0055】

溶媒法またはアセトン法において、有機溶媒もまた、いくつかの実施形態のフィルム及び分散体の調製に使用することができる。有機溶媒は、溶解及び希釈によりプレポリマーの粘度を低下させ、ならびに／またはカルボン酸基を有するジオール化合物、例えば 2,2-ジメチルプロピオン酸 (DMPA) の固形粒子の分散を補助して分散性を高めるために使用することができる。これはまた、フィルムの均一性を改善する、例えばコーティング／フィルム形成工程における縞及び割れ目の減少の目的に役立つことができる。

10

【0056】

これらの目的のために選択される溶媒は、イソシアネート基に実質的にまたは完全に非反応性で、水中で安定であり、DMPA、DMPA とトリエチルアミンとの形成塩及びプレポリマーに対し優れた溶解能を有する。適した溶媒の例としては、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール n-ブチルエーテルアセテート、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、2-プロパノン (アセトン) 及び 2-ブタノン (メチルエチルケトンまたは MEK) が含まれる。

【0057】

溶媒法において、いくつかの実施形態のフィルム／分散体に添加される溶媒の量は様々であってもよい。溶媒が含まれるときは、溶媒の適切な範囲は、分散体の 50 重量%未満の量を含む。分散体の 20 重量%未満、分散体の 10 重量%未満、分散体の 5 重量%未満、及び分散体の 3 重量%未満のような比較的少量を使用することもできる。

20

【0058】

アセトン法においては、分散体の調製前に、より大量の溶媒をプレポリマー組成物に添加することができる。あるいは、プレポリマーを溶媒中で調製することができる。溶媒はまた、プレポリマーの分散後に真空下で分散体から除去されてもよい。

【0059】

製造工程の異なる段階で分散体中に有機溶媒を取り入れるための多数の方法があり、例えば、

30

1) 重合が完了した後、プレポリマーを移動し分散する前に、溶媒をプレポリマーに添加し、それと混合することができ、主鎖にカルボン酸基 (ジオール化合物からの) 及び鎖端にイソシアネート基を含む希釈プレポリマーが水中に分散される間に中和されて連鎖延長される。

2) 溶媒を添加し、ポリオール、ポリイソシアネート及びジオール化合物などの他の成分と混合して、溶液中でプレポリマーを作製することができ、次に溶液中の、主鎖にカルボン酸基及び鎖端にイソシアネート基を含むこのプレポリマーを水中に分散し、それと同時にこれを中和して連鎖延長させる。

3) 分散の前に、溶媒をジオール化合物の中和塩及び中和剤とともに添加し、ポリオール及びポリイソシアネートと混合して、プレポリマーを作製することができる。

40

4) 分散の前に、溶媒を TEA と混合し、次に形成されたプレポリマーに添加することができる。

5) 分散の前に、溶媒を添加し、ポリオールと混合し、続いてジオール化合物及び中和剤、そして次にポリイソシアネートを順次、溶液中の中和されたプレポリマーに添加することができる。

6) 特にアセトン法の場合には、溶媒を更に分散体から除去することもできる。

【0060】

ポリウレタン分散体に由来するコーティング、分散体、フィルムまたは造形品は、顔料着色または着色されてもよく、更にデザイン要素としても使用されてもよい。

【0061】

50

いくつかの実施形態のポリウレタン尿素組成物を適用する方法及び手段としては、物品をロールコーティングする工程（逆ロールコーティングを含む）、金属工具またはナイフの刃の使用（例えば、基材上に分散体を注入し、次に金属工具（例えばナイフの刃）を使用して基材上にそれを広げることにより分散体を均一な厚さに流延する工程）、噴霧（例えば、ポンプの噴霧ピンを使用して）、浸漬、塗布、印刷、スタンプ、及び含浸する工程が含まれるが、これらに限定されない。これらの方法は、更なる接着材の必要なしに、分散体を基材上に直接適用するために使用することができ、更なる／より重い層が必要な場合は反復することができる。分散体は、成形型または布地を含む、任意の基材に適用することができる。布地は、コーティング、結合、積層及び接着の目的のための合成、天然、または合成／天然混合材料から作製されるニット、織物または不織布を含むことができる。

10

【0062】

分散体中の水は、加工中の乾燥（例えば、空気乾燥またはオーブンの使用を介して）によって除去することができる。物品は、任意の適切な条件下で硬化することができる。これは、約90秒～約120秒を含む任意の適切な時間の、約140℃～約200℃などの最大約200℃の温度を含むことができる。

【0063】

フィルム、溶液及び分散体の厚さは用途に応じて様々であり得る。成型品の場合は、フィルムの各層についての最終厚さは例えば、約0.1mil～約250mil（例えば約1～約6mil（1mil=1/1000インチ）を含む約0.5mil～約25mil）の範囲にわたることができる。適切な厚さの更なる例としては、約0.5mil～約12mil、約0.5mil～約10mil、及び約1.5mil～約9milが含まれる。

20

【0064】

水性分散体は、単位面積当りの分散体の重量により表される、任意の好適な量で、基材または成形型に適用することができる。使用される量は、例えば約2.5g/m²～約6.40kg/m²（例えば、約25.4～約152.4g/m²を含む約12.7～約635g/m²）の範囲にわたることができる。

【0065】

物品を調製するための方法は、界面活性剤または湿潤剤が適用される、適切な基材または成形型を初めに提供することを含む。これに、任意の好適なプロセスによって添加され得る繊維のアレイの添加が続くことができる。米国特許第3,917,883号は、繊維のアレイを成形型表面に提供するための1つの好適な方法を記載している。これは、繊維が、静電場の影響のために、成形型または基材に対して実質的に垂直に配向されるように、静電的手段を通して達成することができる。これらの繊維は、任意の所望の方法で提供されてもよい。これは、実質的に均一な分布またはパターンを含むことができる。この方法で配向されるとき、繊維の端部は、物品中の硬化／乾燥された分散体の表面を超えて延びることができる。

30

【0066】

ポリウレタン分散体は、例えば、噴霧、ペンキ塗装、コーティング等の任意の好適なプロセスによって添加されることができ、繊維またはポリウレタン分散体の追加の層が、繊維のアレイの最終層の後に添加されてもよい。所望の厚さ及び他の特性に応じて、1～50個の層などの、任意の適切な数の層が含まれてもよい。

40

【0067】

あるいは、繊維は、別の方法で分散体と組み合わせられてもよい。これは、成形され得る物品を提供するために、分散体と繊維との組み合わせを含むことができる。これらの繊維は、スパンボンド布またはメルトボンド布などの、分散体を含む不織布として調製されてもよい。調製において、繊維／分散体の組み合わせは、ベルト／コンベヤーベルトなどの基材に適用することができる。

【0068】

50

分散体及び造形品を使用して製造することができる最終製品は、任意のタイプの衣類または衣料品を含む服飾品、編み物の手袋、家具用布地、毛髪アクセサリ、ベッド用シーツ、絨毯及び絨毯の裏地、コンベヤーベルト、医療用適用物（例えば、ストレッチ包帯）、パーソナルケア用品（失禁及び女性生理用品を含む）、ならびに履物を含むが、これらに限定されない。

【0069】

本発明の範囲内に入る、分散体及び造形品を使用して製造することができる服飾品または衣類の例には、下着、ブラジャー、パンティー、ランジェリー、水着、補正下着、キャミソール、靴下類、寝間着、エプロン、ウェットスーツ、ネクタイ、スクラブ（scrubs）、宇宙服、制服、帽子、ガーター、汗止めバンド、ベルト、活動着、外衣類、雨コート、寒気用ジャケット、ズボン、シャツ類、ワンピース、ブラウス、男性用及び女性用トップス、セーター、コルセット、ベスト、半ズボン、ソックス、膝丈ソックス、ワンピース、ブラウス、エプロン、タキシード、ビシュト（bisht）、アバヤ、ヒジャブ、ジルバブ（jilbab）、ソウブ（thoub）、ブルカ、ケープ、衣装、潜水服、キルト、着物、ジャージー、ガウン、防護服、サリ、サロング、スカート、スパッツ、ストーラ、スーツ、拘束衣、トガ、タイツ、タオル、制服、ベール、ウェットスーツ、医療用圧縮衣、包帯、スーツの芯地、ウエストバンド、及びこれらの中の全ての成分が含まれるが、これらに限定されない。

10

【0070】

本発明の別の態様は、その造形品及び基材が結合されてラミネートを形成し、それにより弾性のラミネートの摩擦係数が基材単独の係数より大きい、造形品及び基材を含む製品である。この例は、他の衣類（例えばブラウスまたはシャツ）からの衣類の滑りを防止する、あるいは、衣類の着用者の皮膚上のウエストバンドの滑りを防止する、水性ポリウレタン分散体を含むコーティングまたはフィルムを有するウエストバンドである。

20

【0071】

本発明の別の態様は、その造形品の弾性率が製品の長さあるいは幅に沿って変動する、ポリウレタン尿素組成物及び基材を含む物品である。例えば、布地などの基材を2フィート（61cm）のポリウレタン尿素組成物（例えば1インチ（2.5cm）幅の接着テープ）で処理することができる。1インチの幅の接着テープの長さに沿って3つの、2インチ（5cm）×1インチの切片を塗布することにより、更なる層の接着剤を適用して、複

30

【0072】

水性ポリウレタン尿素分散体から形成された物品は、以下の特性を有することができる：

- 約0～10%、例えば約0～5%、典型的には約0～約3%の伸長後に固定される、
- 約400～約800%の伸長、
- 約0.5～約3Mpaの靱性、
- 少なくとも約0～約0.5cfmまたはそれを超える通気性、及び
- 24時間にわたって約50～約1000g/m²、または24時間にわたって約100～約500g/m²を含む、24時間にわたって少なくとも約0～約500g/m²の水蒸気透過量。水蒸気透過量は、ASTM指定E96-00「材料の水蒸気透過量のための標準試験法」に従って試験することができる。

40

【0073】

本発明の好ましい実施形態であると現在考えられるものが説明されたが、当業者であれば、本発明の趣旨から逸脱せずにそれらに変更及び修正を実施することができ、本発明の真の範囲内に入る全てのこのような変更及び修正を含むことが意図されることを認識するであろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/035106
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER D06M 15/564(2006.01)i 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) D06M 15/564; B32B 5/22; B32B 27/04; C09J 7/02; C08G 18/12; B32B 27/12; B32B 5/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eCOMPASS(KIPO internal) & keywords: polyurethane, polyurethaneurea, array of fiber, nonwoven material, mold, garment		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008-140877 A2 (INVISTA TECHNOLOGIES S.A R.L.) 2008.11.20 See claims 9, 22, 26, 27; page 3, line 4.	1,3,4
Y		2
X	WO 2006-086715 A2 (INVISTA TECHNOLOGIES S.A R.L.) 2006.08.17 See claims 29, 33, 87; paragraphs [000124], [000147]; figure 3.	5-9,11
Y		2,10
Y	WO 2007-093006 A1 (RODGERS, WILLIAM) 2007.08.23 See abstract; claims 7, 18.	10
A	WO 2008-137218 A1 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 2008.11.13 See abstract; claim 1.	1-11
A	WO 2014-039361 A1 (GEORGIA-PACIFIC CONSUMER PRODUCTS LP) 2014.03.13 See abstract; claims 22, 23.	1-11
☐ 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 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 26 August 2015 (26.08.2015)		Date of mailing of the international search report 27 August 2015 (27.08.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer MIN, In Gyou Telephone No. +82-42-481-3326 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/035106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008-140877 A2	20/11/2008	EP 1846468 A2	24/10/2007
		EP 1846468 B1	24/04/2013
		EP 1979528 A2	15/10/2008
		EP 2049729 A2	22/04/2009
		EP 2152508 A2	17/02/2010
		EP 2160445 A2	10/03/2010
		EP 2181132 A2	05/05/2010
		EP 2374827 A2	12/10/2011
		EP 2374827 B1	12/06/2013
		JP 04950072 B2	13/06/2012
		JP 05580588 B2	27/08/2014
		JP 2008-530308 A	07/08/2008
		JP 2009-523922 A	25/06/2009
		JP 2010-500484 A	07/01/2010
		JP 2010-534275 A	04/11/2010
		JP 2010-534573 A	11/11/2010
		JP 2014-040109 A	06/03/2014
		JP 2014-159667 A	04/09/2014
		KR 10-1357995 B1	03/02/2014
		KR 10-1424551 B1	01/08/2014
		KR 10-1451696 B1	21/10/2014
		KR 10-2010-0017682 A	16/02/2010
		KR 10-2010-0057816 A	01/06/2010
		KR 10-2013-0101593 A	13/09/2013
		US 2006-0096073 A1	11/05/2006
		US 2006-0183849 A1	17/08/2006
		US 2006-0183850 A1	17/08/2006
		US 2006-0183851 A1	17/08/2006
		US 2006-0183852 A1	17/08/2006
		US 2007-0185003 A1	09/08/2007
		US 2007-0213457 A1	13/09/2007
		US 2007-0259583 A1	08/11/2007
		US 2007-0264462 A1	15/11/2007
		US 2008-0004395 A1	03/01/2008
		US 2008-0022464 A1	31/01/2008
		US 2010-0063218 A1	11/03/2010
		US 2011-0124549 A1	26/05/2011
		US 2015-0079339 A1	19/03/2015
		US 7240371 B2	10/07/2007
		US 7906476 B2	15/03/2011
		US 8048843 B2	01/11/2011
		US 8058343 B2	15/11/2011
		WO 2006-086715 A2	17/08/2006
		WO 2006-086715 A3	30/11/2006
		WO 2007-084596 A2	26/07/2007
		WO 2007-084596 A3	24/01/2008
		WO 2008-022066 A2	21/02/2008
		WO 2008-022066 A3	29/05/2008
		WO 2008-112418 A2	18/09/2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/035106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006-086715 A2	17/08/2006	WO 2008-112418 A3	04/12/2008
		WO 2008-140877 A3	18/11/2010
		WO 2009-014973 A2	29/01/2009
		WO 2009-014973 A3	26/03/2009
WO 2006-086715 A2	17/08/2006	EP 1846468 A2	24/10/2007
		EP 1846468 B1	24/04/2013
		EP 1979528 A2	15/10/2008
		EP 2049729 A2	22/04/2009
		EP 2152508 A2	17/02/2010
		EP 2160445 A2	10/03/2010
		EP 2181132 A2	05/05/2010
		EP 2374827 A2	12/10/2011
		EP 2374827 A3	29/02/2012
		EP 2374827 B1	12/06/2013
		JP 04950072 B2	13/06/2012
		JP 05580588 B2	27/08/2014
		JP 2008-530308 A	07/08/2008
		JP 2009-523922 A	25/06/2009
		JP 2010-500484 A	07/01/2010
		JP 2010-534275 A	04/11/2010
		JP 2010-534573 A	11/11/2010
		JP 2014-040109 A	06/03/2014
		JP 2014-159667 A	04/09/2014
		KR 10-1357995 B1	03/02/2014
		KR 10-1424551 B1	01/08/2014
		KR 10-1451696 B1	21/10/2014
		KR 10-2007-0103482 A	23/10/2007
		KR 10-2010-0017682 A	16/02/2010
		KR 10-2010-0057816 A	01/06/2010
		KR 10-2013-0101593 A	13/09/2013
		US 2006-0096073 A1	11/05/2006
		US 2006-0183849 A1	17/08/2006
		US 2006-0183850 A1	17/08/2006
		US 2006-0183851 A1	17/08/2006
		US 2006-0183852 A1	17/08/2006
		US 2007-0185003 A1	09/08/2007
		US 2007-0213457 A1	13/09/2007
		US 2007-0259583 A1	08/11/2007
		US 2007-0264462 A1	15/11/2007
		US 2008-0004395 A1	03/01/2008
		US 2008-0022464 A1	31/01/2008
		US 2010-0063218 A1	11/03/2010
		US 2011-0124549 A1	26/05/2011
		US 7240371 B2	10/07/2007
		US 7906476 B2	15/03/2011
		US 8048843 B2	01/11/2011
		US 8058343 B2	15/11/2011
		WO 2006-086715 A3	30/11/2006
		WO 2007-084596 A2	26/07/2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/035106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007-093006 A1	23/08/2007	WO 2008-022066 A2	21/02/2008
		WO 2008-112418 A2	18/09/2008
		WO 2008-140877 A2	20/11/2008
		WO 2009-014973 A2	29/01/2009
WO 2007-093006 A1	23/08/2007	EP 1991413 A1	19/11/2008
		JP 05579391 B2	27/08/2014
		JP 2009-533238 A	17/09/2009
		KR 10-1433961 B1	26/08/2014
		KR 10-2008-0108243 A	12/12/2008
		US 2009-0304962 A1	10/12/2009
		US 2013-0156981 A1	20/06/2013
WO 2008-137218 A1	13/11/2008	CN 101678636 A	24/03/2010
		CN 101678636 B	12/06/2013
		EP 2125360 A1	02/12/2009
		EP 2125360 B1	16/11/2011
		JP 2010-532280 A	07/10/2010
		US 2013-0115839 A1	09/05/2013
		US 8969221 B2	03/03/2015
WO 2014-039361 A1	13/03/2014	AU 2013-313126 A1	19/02/2015
		CA 2882586 A1	13/03/2014
		CN 104704155 A	10/06/2015
		EP 2893068 A1	15/07/2015
		KR 10-2015-0054889 A	20/05/2015
		US 2014-0066872 A1	06/03/2014

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 230111590

弁護士 金本 恵子

(74)代理人 230117802

弁護士 大野 浩之

(74)代理人 100114465

弁理士 北野 健

(72)発明者 マーティン, ケネス エドワード

アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク, ダブリュ. ペリウィンクル レー
ン 2 5

(72)発明者 リウ, ホング

アメリカ合衆国 2 2 9 8 0 ヴァージニア州 ウェインズボロ, アブナー レーン 1 7 2

(72)発明者 サー, コフィ

アメリカ合衆国 1 9 7 0 2 デラウェア州 ニューアーク, オークランド ドライヴ 8 9

Fターム(参考) 4J002 AB012 AB022 AB032 AC002 AD032 BB012 BB022 BB112 BG042 BG052

CF002 CK021 CK031 CK041 CK051 CL012 CL032 CL052 FA042 GB01

GC00 GH00 GH01 GH02 GK00 HA06