



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101802040 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200880107061.0 *C08G 18/12* (2006.01)

(22) 申请日 2008.07.17 *C08G 18/28* (2006.01)

(30) 优先权数据 *C08G 18/30* (2006.01)

11/780819 2007.07.20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/070255 2008.07.17

(87) PCT申请的公布数据

W02009/014973 EN 2009.01.29

(71) 申请人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士圣加伦

(72) 发明人 C·A·卡夫利 D·K·法默 H·刘

G·L·尤德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 李进 林毅斌

(51) Int. Cl.

C08G 18/08 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

水性聚氨酯脲组合物包括分散体和膜

(57) 摘要

本发明涉及包含聚氨酯水性分散体的聚氨酯脲组合物。所述分散体可在溶剂或无任何添加溶剂的存在下制备。膜和其他成型制品可由所述分散体通过流延和干燥方法制备并任选含基材包括纸张、织物或衣服。

1. 一种包含聚氨酯脲水性分散体的组合物；所述分散体包含为如下组分的反应产物的聚合物：

(a) 至少一种选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯及其组合的多元醇，其中所述多元醇的数均分子量为 600-4000；

(b) 多异氰酸酯，所述多异氰酸酯包括选自芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯及其组合的成员；

(c) 至少一种二醇化合物，所述二醇化合物包含：(i) 能与多异氰酸酯反应的羟基，和 (ii) 至少一个中和时能成盐的羧酸基团，其中所述至少一个羧酸基团不能与所述多异氰酸酯反应；

(d) 中和剂；

(e) 扩链剂；

(f) 异氰酸酯基团的封端剂，所述封端剂包含至少一种单官能醇；和至少一种表面活性剂。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述分散体基本无添加的溶剂。

3. 权利要求 1 的组合物，其中所述多元醇的数均分子量为 600-3500；

4. 权利要求 1 的组合物，其中所述单官能醇包括至少一种选自具有 1-18 个碳原子的脂族和环脂族伯醇和仲醇、酚、取代的酚、分子量低于 750 的乙氧基化烷基酚和乙氧基化脂肪醇、羟胺、羟甲基和羟乙基取代的叔胺、羟甲基和羟乙基取代的杂环化合物及其组合的成员。

5. 权利要求 1 的组合物，其中所述单官能醇包括至少一种选自糠醇、四氢糠醇、N-(2-羟乙基)琥珀酰亚胺、4-(2-羟乙基)吗啉、甲醇、乙醇、丁醇、新戊醇、己醇、环己醇、环己基甲醇、苄醇、辛醇、十八烷醇、N,N-二乙基羟胺、2-(二乙基氨基)乙醇、2-二甲基氨基乙醇和 4-哌啶乙醇及其组合的成员。

6. 权利要求 1 的组合物，其中所述多元醇包括数均分子量为 1400-2400 的聚(四亚甲基醚)二醇。

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述扩链剂选自水、二胺扩链剂及其组合。

8. 权利要求 1 的组合物，其中所述多异氰酸酯包括 4,4'-和 2,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)异构体的混合物，其中 4,4'-MDI 与 2,4'-MDI 异构体的比率介于约 65 : 35 到 35 : 65 之间。

9. 权利要求 1 的组合物，其中所述二醇选自 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基戊酸及其组合。

10. 权利要求 1 的组合物，其中所述分散体包含重均分子量为约 40,000 到约 250,000 的聚氨酯脲聚合物。

11. 权利要求 1 的组合物，其中所述分散体包含重均分子量为约 40,000 到约 150,000 的聚氨酯脲聚合物。

12. 权利要求 1 的组合物，其中所述中和剂包括至少一种选自叔胺和碱金属氢氧化物的成员；所述至少一种封端剂选自 N,N-二乙胺、N-乙基-N-丙胺、N,N-二异丙胺、N-叔丁基-N-甲胺、N-叔丁基-N-苄胺、N,N-二环己胺、N-乙基-N-异丙胺、N-叔丁基-N-异丙胺、N-异丙基-N-环己胺、N-乙基-N-环己胺、N,N-二乙醇胺和 2,2,6,6-四甲基哌啶。

13. 权利要求 1 的组合物,其中所述表面活性剂包括至少一种选自十二烷基硫酸钠、磺基琥珀酸二辛酯钠、十二烷基苯磺酸钠、乙氧基化烷基酚、溴化十二烷基吡啶鎓、乙氧基化脂肪醇、聚醚磷酸酯、磷酸酯、改性醇-乙氧基化物的成员。

14. 一种包含聚氨酯脲水性分散体的组合物,所述分散体包含聚合物,所述聚合物为包含预聚物组合物、中和剂和扩链剂的组合物的反应产物;

其中所述预聚物组合物为包含多元醇、多异氰酸酯、二醇和封端剂的组合物的反应产物。

15. 权利要求 14 的组合物,其中所述多元醇选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯及其组合,其中所述多元醇的数均分子量为 600-4000。

16. 权利要求 14 的组合物,其中所述多元醇选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯及其组合,其中所述多元醇的数均分子量为 600-3500。

17. 权利要求 14 的组合物,其中所述多异氰酸酯包括选自芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯及其组合的成员。

18. 权利要求 14 的组合物,其中所述二醇化合物包含:(i)能与所述多异氰酸酯反应的羟基,和(ii)至少一个中和时能成盐的羧酸基团,其中所述至少一个羧酸基团不能与所述多异氰酸酯反应。

19. 权利要求 14 的组合物,其中所述异氰酸酯基团的封端剂包含至少一种单官能醇。

20. 权利要求 14 的组合物,其中所述预聚物组合物在 40℃下按落球法测得的体积粘度为 500-6,000 泊。

21. 权利要求 14 的组合物,其中所述预聚物组合物在无添加溶剂的情况下制备。

22. 一种制备聚氨酯脲水性分散体的方法,所述方法包括

(a) 制备预聚物组合物,所述预聚物组合物包含如下组分的反应产物

(i) 至少一种选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯及其组合的多元醇,其中所述多元醇的数均分子量为 600-4000;

(ii) 多异氰酸酯,所述多异氰酸酯包括选自芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯及其组合的成员;

(iii) 至少一种二醇化合物,所述二醇化合物包含:(i)能与多异氰酸酯反应的羟基,和(ii)至少一个中和时能成盐的羧酸基团,其中所述至少一个羧酸基团不能与所述多异氰酸酯反应;

(b) 将所述预聚物分散在包含中和剂和表面活性剂的水性组合物中;

(c) 对所述预聚物扩链以形成聚氨酯脲分散体,其中所述聚氨酯脲聚合物的重均分子量为约 40,000 到约 250,000;和

(d) 通过异氰酸酯基团的封端剂的使用控制所述聚合物的分子量。

23. 权利要求 22 的方法,其中所述控制分子量包括控制重均分子量及控制聚合物分子量分布。

24. 权利要求 22 的方法,其中所述封端剂选自单官能醇、单官能胺及其组合。

25. 权利要求 22 的方法,其中所述封端剂加到所述预聚物组合物、所述水性组合物或二者中。

26. 权利要求 22 的方法,其中所述封端剂为至少一种单官能醇且所述封端剂在选自

(a) 形成所述预聚物前、(b) 形成所述预聚物后、(c) 形成所述预聚物的过程中及其组合的时间下加到所述预聚物组合物中。

27. 一种包含聚氨酯水性分散体和基材的组合物；所述分散体包含为如下组分的反应产物的聚合物：

(a) 至少一种选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯及其组合的多元醇，其中所述多元醇的数均分子量为 600-4000；

(b) 多异氰酸酯，所述多异氰酸酯包括选自芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯及其组合的成员；

(c) 至少一种二醇化合物，所述二醇化合物包含：(i) 能与多异氰酸酯反应的羟基，和(ii) 至少一个中和时能成盐的羧酸基团，其中所述至少一个羧酸基团不能与所述多异氰酸酯反应；

(d) 中和剂；

(e) 扩链剂；

(f) 异氰酸酯基团的封端剂，所述封端剂包含至少一种单官能醇；和至少一种表面活性剂。

水性聚氨酯脲组合物包括分散体和膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是 2007 年 5 月 8 日提交的美国专利申请 11/745,668 的部分继续申请, 11/745,668 是 2006 年 2 月 10 日提交的美国专利申请 11/351,967 的部分继续申请, 11/351,967 是 2005 年 12 月 13 日提交的美国专利申请 11/300,229 的部分继续申请, 11/300,229 是 2005 年 10 月 19 日提交的 11/253,927 的部分继续申请, 11/253,927 是 2005 年 2 月 11 日提交的 11/056,067、现在的美国专利 7,240,371 的部分继续申请,所有这些通过全文引用结合到本文中。

[0003] 发明背景

发明领域

[0004] 本发明涉及聚氨酯脲组合物如水性分散体、膜及其他成型制品。具体而言,本发明涉及任选无溶剂的稳定的水性分散体,所述分散体包含具有任选封闭的异氰酸酯端基的完全形成的聚氨酯脲。所述分散体可通过预聚物混合工艺形成。

[0005] 相关技术概述

[0006] 聚氨酯(包括聚氨酯脲)可用作各种基材包括纺织品的粘合剂。通常,这样的聚氨酯或为完全形成的非反应性聚合物或为反应性的异氰酸酯封端预聚物。这类反应性的聚氨酯粘合剂常需要较长的固化时间来达到足够的粘结强度,这可能是制造工艺中的不利之处。此外已知聚氨酯的异氰酸酯基团对湿气敏感,这将限制结合了这类聚氨酯的产品的贮存稳定性而缩短货架寿命。

[0007] 通常,当完全形成时,这类聚合物或溶解在溶剂中(溶剂型)、或分散在水中(水基)或加工为热塑性固体材料(热熔性)。值得一提的是,溶剂基粘合剂面临着旨在减少挥发性有机化合物(VOC)和有害空气污染物(HAP)的排放的日益严苛的健康和环境立法。因此,未来可能需要常规溶剂基产品的替代品。

[0008] 热熔性粘合剂虽然是环境安全的并易于以膜形式施用,但当经受反复的拉伸循环时通常具有永久形变大和回复性差的问题。因此需要克服了热熔性粘合剂的性能问题的粘合剂。希望这类粘合剂比常规热塑性聚氨酯和热熔性粘合剂还提供织物其他好处如柔性、形状保持性及透气性。

[0009] 发明概述

[0010] 一些实施方案提供了一种含聚氨酯脲水性分散体的组合物。所述分散体含为如下组分的反应产物的聚合物:

[0011] (a) 至少一种选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯及其组合的多元醇(polyol),其中所述多元醇的数均分子量为 600-4000;

[0012] (b) 多异氰酸酯,所述多异氰酸酯包括选自芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯及其组合的成员;

[0013] (c) 至少一种二醇化合物,所述二醇化合物包含:(i) 能与多异氰酸酯反应的羟基,和(ii) 至少一个中和时能成盐的羧酸基团,其中所述至少一个羧酸基团不能与所述多

异氰酸酯反应；

[0014] (d) 中和剂；

[0015] (e) 扩链剂；

[0016] (f) 异氰酸酯基团的封端剂,所述封端剂包括至少一种单官能醇；和

[0017] 至少一种表面活性剂。

[0018] 另一实施方案中提供了一种含聚氨酯脲水性分散体的组合物。所述分散体含聚合物,所述聚合物为包含预聚物组合物、中和剂和扩链剂的组合物的反应产物；其中所述预聚物组合物为包含多元醇、多异氰酸酯、二醇和封端剂的组合物的反应产物。

[0019] 还提供了一种制备聚氨酯脲水性分散体的方法。所述方法包括：

[0020] (a) 制备预聚物组合物,所述预聚物组合物含如下组分的反应产物

[0021] (i) 至少一种选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯及其组合的多元醇,其中所述多元醇的数均分子量为 600-4000；

[0022] (ii) 多异氰酸酯,所述多异氰酸酯包括选自芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯及其组合的成员；

[0023] (iii) 至少一种二醇化合物,所述二醇化合物含：(i) 能与多异氰酸酯反应的羟基,和 (ii) 至少一个中和时能成盐的羧酸基团,其中所述至少一个羧酸基团不能与所述多异氰酸酯反应

[0024] (b) 将所述预聚物分散在含中和剂和表面活性剂的水性组合物中；

[0025] (c) 对所述预聚物扩链以形成聚氨酯脲分散体,其中所述聚氨酯脲聚合物的重均分子量为约 40,000 到约 250,000；和

[0026] (d) 通过异氰酸酯基团的封端剂的使用控制所述聚合物的分子量。

[0027] 另一实施方案中提供了由本文中公开的分散体制得的膜或其他成型制品。这类膜可通过流延和干燥所述分散体制备。这些膜可涂布在基材上或与基材接触。

[0028] 再一实施方案中提供了制备聚氨酯脲水性分散体的工艺。稳定的分散体可在工业规模上制备,包括大于约 500 加仑和大于约 1000 加仑的一次生产量。

[0029] 发明详述

[0030] 本发明范围内的水性聚氨酯分散体由特定的氨酯预聚物提供,所述氨酯预聚物也构成一些实施方案的一个方面。

[0031] 在一些实施方案中,制备聚氨酯脲分散体的嵌段聚氨酯脲包括：a) 数均分子量为 500-5000 (例如约 600-4000 和 600-3500) 的多元醇或多元醇共聚物或多元醇混合物,包括但不限于聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚丁二醇或其氢化衍生物和羟基封端聚二甲基硅氧烷；b) 多异氰酸酯,包括二异氰酸酯如脂族二异氰酸酯、芳族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯；和 c) 二醇化合物,所述二醇化合物包含：(i) 能与多异氰酸酯反应的羟基,和 (ii) 至少一个中和时能成盐的羧酸基团,其中所述至少一个羧酸基团不能与所述多异氰酸酯反应；d) 扩链剂如水或二胺扩链剂,包括脂族二胺扩链剂或脂族二胺扩链剂与一种或多种选自具有 2-13 个碳原子的脂族二胺和脂环族二胺的二胺的组合,或氨基封端聚合物；和 e) 任选的一元伯或仲醇或一元伯或仲胺作为封端剂或链终止剂；和任选的含至少三个伯或仲胺基团的有机化合物或聚合物。

[0032] 一些实施方案的氨酯预聚物 (也称封端二醇) 在所述预聚物被分散在水中并扩链

前可通常概念化为多元醇、多异氰酸酯和中和时能成盐的化合物的反应产物。这样的预聚物通常可在一个或多个步骤中制得,用或不用溶剂,但溶剂在降低预聚物组合物的粘度中可能有用。

[0033] 取决于预聚物是溶解在将保留在分散体中的较低挥发性的溶剂(如 NMP)中、溶解在可后来除去的挥发性溶剂如丙酮或甲基乙基酮(MEK)中或是分散在无任何溶剂的水中,分散工艺实际上可分别分为溶剂工艺、丙酮工艺或预聚物混合工艺。预聚物混合工艺具有环境和经济优势并可用在基本不添加溶剂的水性分散体的制备中。

[0034] 在预聚物混合工艺中,重要的是预聚物的粘度应足够低以便可在用或不用溶剂稀释的情况下输送和分散在水中。一个实施方案涉及源自这样的预聚物的聚氨酯脲分散体,所述分散体满足此粘度要求且所述预聚物或所述分散体中无任何有机溶剂。按本发明,所述预聚物为多元醇、二异氰酸酯和二醇化合物的反应产物。

[0035] 一些实施方案为无溶剂的稳定的水性聚氨酯分散体,其可直接作为涂覆、粘结和层合基材的粘合剂材料通过常规技术加工和施用(即不需要任何其他粘合剂材料)。水性聚氨酯分散体可:基本不排放挥发性有机物资;生产中具有可接受的固化时间;在成品和实际应用中具有良好的粘合强度、耐热性和拉伸/回复性。

[0036] 另一实施方案中提供了可由所述水性聚氨酯脲分散体通过例如流延和干燥所述分散体制备的成型制品如膜。所述膜(可为或可不为粘合剂)可涂覆在离型纸上或直接施加到基材包括纺织品上以粘结和层合。粘合可通过向基材和粘合剂膜上施加加热和/或压力而活化,停留时间少于一分钟,例如约 15 秒到约 60 秒。如此粘结的制品具有良好的拉伸/回复性并预期耐穿耐洗。

[0037] 本文中用到的术语“多孔的”指在基材表面中或基材内或整个基材厚度上的任何点处含空隙或孔的基材或指本发明的制品可能与之接触进入的任何材料。

[0038] 本文中用到的术语“压缩”或“被压缩”指经受热和/或压力以提供基本平面的结构的制品。

[0039] 本文中用到的术语“泡沫”指可用于织物构造中的任何适宜泡沫如聚氨酯泡沫。

[0040] 本文中用到的术语“分散体”指其中分散相由细颗粒组成、连续相可为液体、固体或气体的体系。

[0041] 本文中用到的术语“水性聚氨酯分散体”指含至少聚氨酯或聚氨酯脲聚合物或预聚物(如本文中所述的聚氨酯预聚物)、任选含溶剂的已分散在水性介质如水(包括去离子水)中的组合物。

[0042] 本文中用到的术语“溶剂”指非水介质,另有指出除外,其中所述非水介质包括有机溶剂,所述有机溶剂包括挥发性有机溶剂(如丙酮)或挥发性稍低的有机溶剂(如 N-甲基吡咯烷酮(NMP))。

[0043] 本文中用到的术语“无溶剂的”或“无溶剂体系”指其中组合物的体相或分散的组分未溶解或分散在溶剂中的组合物或分散体。

[0044] 本文中用到的术语成型制品可指聚氨酯脲组合物的各种实施方案中的任何一种,包括膜、带、点、网、条、珠和泡沫。膜可描述任何形状的片材。带可描述窄条形的膜,包括约 0.5cm 到约 3cm 的窄条。膜可呈带的形式。本文中用到的术语“成型制品”指可直接施用到基材或离型纸上的包含水性聚氨酯分散体(如含本文中所述聚氨酯预聚物的水性聚氨酯

分散体)的层,所述层可用于粘合和 / 或形成刚性或弹性制品。

[0045] 本文中用到的术语“制品”指包含分散体或成型制品和基材如纺织品和离型纸的制品,其可或可不部分地因如本文中所述分散体或成型制品的施用而具有至少一种弹性性质。所述制品可呈任何适宜的构型如一维、二维和 / 或三维构型。

[0046] 本文中用到的术语“织物”意在包括任何针织、机织或非织造材料。针织物可为平针织物、圆筒形针织物、经编针织物、窄幅弹力织物或网眼织物。织造织物可以是任何结构的,例如缎纹织物、斜纹织物、平纹织物、牛津织物、方平织物或窄幅弹力织物。非织造材料可为熔喷、纺粘、湿法成网、基于梳理纤维的短纤网等。

[0047] 本文中用到的术语“基材”指本发明的膜或分散体可能与之接触的任何材料。基材可以像纤维一样是基本一维的、像平板一样是二维的、或为三维制品或不平的板。平板可例如包括纺织品、纸张、植绒制品和纤网。三维制品可例如包括皮革和泡沫。其他基材可包括木材、纸张、塑料、金属及复合材料如混凝土、沥青、体育馆地板和塑料片。

[0048] 本文中用到的术语“硬纱(hard yarn)”指基本非弹性的纱。

[0049] 本文中用到的术语“模塑”制品指制品或成型制品的形状随热和 / 或压力的施加而改变的结果。

[0050] 本文中用到的术语“源自”指由另一物体形成一种物质。例如,膜可源自经干燥的分散体。

[0051] 本文中用到的术语“模量”指物品上的应力比率,以每单位线密度或面积的力表示。

[0052] 一些实施方案中提供了多层制品,所述多层制品含至少一个膜或分散体形式的聚氨酯脲组合物的层。这些制品具有至少两个层,所述至少两个层含至少一种聚氨酯脲组合物。聚氨酯脲组合物可形成所述层中的一个,例如作为基材上的聚氨酯脲组合物。聚氨酯脲组合物可呈任何适宜的形式,例如膜或分散体。聚氨酯脲组合物可布置在所述层附近或之间而也可可为制品提供拉伸和回复性,提高制品的弹性模量、粘合性、模塑性、形状保持性和柔性。这些制品可形成为织物和 / 或衣服。

[0053] 在其中制品含具有三个或更多个层且其中一个层为膜的多层制品的实施方案中,所述膜可为两个织物层之间、两个泡沫层之间、织物层与泡沫层之间的中间层或邻接与织物层邻接的泡沫层。也涵盖这些织物 / 泡沫 / 膜布置的组合。例如,制品可依次含织物层、泡沫层、膜层、泡沫层和织物层。该制品含两个独立的织物层、两个独立的泡沫层和一个膜层。在任何这些实施方案中,聚氨酯脲膜均可用聚氨酯脲分散体来替代。因此,制品可含一个或多个聚氨酯脲膜和一个或多个聚氨酯脲分散体层。

[0054] 在含两个或更多个层的实施方案中,聚氨酯脲组合物可形成外层。在外表面上引入聚氨酯脲组合物将形成许多有利的功能。例如,聚氨酯脲组合物可提供锚定物或摩擦增大的区域以减少含聚氨酯脲组合物的制品与外部基材间的相对运动。当制品为含与皮肤接触表面的内衣(其中穿戴者的皮肤为所述基材)时,这将特别有用。或者,基材可为与本发明的制品的聚氨酯脲组合物接触的外衣。当基材为穿戴者的外衣而制品作为内衣穿戴时,制品将防止或减少外衣的相对运动。此外,外件(如裙子)可含聚氨酯脲组合物以保持内件(如衬裙)的相对位置。

[0055] 在选定织物、泡沫和聚氨酯脲组合物的层后,其可随后通过压缩或模塑而粘合形

成扁平或成型制品。一些实施方案的制备压缩和模塑制品的工艺包括根据需要使用压力和热。例如,可施加约 150℃到约 200℃或约 180℃到约 190℃、包括约 185℃的热达足够的时间以获得模塑制品。施加热的适宜时间包括但不限于约 30 秒到约 360 秒,包括约 45 秒到约 120 秒。粘结可通过任何已知方法实现,包括但不限于微波、红外、传导、超声、随时间施加压力(即夹紧)及其组合。

[0056] 由于向含聚氨酯脲膜或分散体的制品施加热和压力且已知由所述分散体制得的聚氨酯脲膜和织物自身为多孔材料,应认识,所述膜或分散体可部分或完全浸渗制品的织物或泡沫。例如,聚氨酯脲组合物可形成与周围的层部分分离的层或可完全转移到周围的一个或多个层中而形成无可识别地分离的聚氨酯脲组合物层的一体式制品。

[0057] 本发明的多层制品的一个应用是塑身服如胸罩(尤其是杯或翼中)和男士内衣。这些制品可提供所需的舒适特性、塑身及支承,同时还提供舒适、可呼吸性、透气性、透湿性、芯吸性及其组合。在本发明的一些实施方案的制品中,在模塑或成型制品如胸罩结构的杯的设计中,所述层可呈预定的形状并可相对于彼此以预定的方向布置。这些织物的层可单独地或与采用缝、粘或以其他方式应用到织物上的其他材料组合地使用。

[0058] 一些实施方案中提供了构造具有织物提供的一体式塑身能力的塑身服的系统。该构造系统可用在多种不同的衣服结构如休闲装、运动装、男士和女士贴身衣物如胸罩、内衣、内短裤、塑身服、袜子和袜类如连裤袜、成衣如牛仔裤、女背心、定制衬衫和裤子等中。该结构可应用于任何可形成的身体区域。虽然包括了织物结构的许多优势,但还应认识,应用性不限于衣服,而且可应用于任何可成型或可形成的介质,包括也经受移动且与可成型区域接触的织物可能滑脱的家具垫。

[0059] 为增加额外的支承及其他特性,聚氨酯脲组合物可加到制品的不同区域。例如,当使用膜时,其可或贯穿制品的整个区域或伸展到选定的部分以提供不同的好处。例如,胸罩可在杯部分中含一些实施方案的层状织物。在罩杯中,在杯的下部分中使用部分膜对于支承可能有用、在杯的中部分中使用对于遮胸可能有用、在侧面部分中使用对于塑形可能有用或在特定区域中使用对于修饰或装饰可能有用。

[0060] 为满足织物的需要而减少多层织物中膜的量的做法也可能提高织物的透气性。如实施例中所示,源自本文中所述水性分散体的聚氨酯脲组合物比源自聚氨酯脲溶液的那些提供了更高的透气性。由所述水性分散体流延的膜的透气性也好于可从 Bemis 买到的商品热塑性聚氨酯(TPU)膜。透气性还可通过改变膜以使其多孔或变得多孔(即“潜在”可呼吸性)或通过对膜穿孔来提高。

[0061] 由一些实施方案的水性分散体流延的膜的另一优势在于膜的手感或触感方面。与硅橡胶或商品 TPU 膜相比,其提供更软的手感,同时保持所需的摩擦以减少运动,这对于皮肤接触应用而言是又一好处。此外较低的弯曲模量将赋予更好的悬垂性和织物手感。

[0062] 当用在衣服中时,尤其是与商品热塑性聚氨酯脲组合物相比,本发明的聚氨酯脲组合物将提供额外的好处。这些好处包括形状保持、塑形能力、粘合、保持基材的部分、湿气控制和蒸气渗透性。

[0063] 取决于所需功能(其可为视觉美观),聚氨酯脲组合物可加在其他结构中。聚氨酯脲膜或分散体可加到将成型为一定设计的制品、织物或衣服上以粘附标签或标识或其组合的形式的装饰品如装饰织物和亮片。

[0064] 取决于当来自本文中所述的水性分散体作为膜或分散体施加时聚氨酯脲组合物的所需效果,聚合物的重均分子量可为约 40,000 到约 250,000 (包括约 40,000 到约 150,000),约 100,000 到约 150,000,和约 120,000 到 140,000。

[0065] 在一些实施方案中,聚氨酯脲组合物可起到粘合剂的作用而连接两个或更多个织物或泡沫的层或连接织物层与泡沫。达到此目的的一种适宜方法是通过任何适宜的方法向层施加分散体。施加一些实施方案的分散体的方法包括喷涂、吻涂、印刷、刷涂、浸涂、填充涂覆、分配涂覆、计量涂覆、涂刷及其组合。其后可施加热和 / 或压力。

[0066] 本发明的一些实施方案的多层制品中可含其他粘合剂。粘合剂的实例包括热固性或热塑性粘合剂、压敏粘合剂、热熔性粘合剂及其组合。所述粘合剂可用来粘合不同的层并可施加到织物、泡沫或聚氨酯脲膜或分散体中的任何一种上。此外,如一些实施方案中所述,聚氨酯脲水性分散体还可用作粘合剂以粘合超过一层的任何织物、泡沫或聚氨酯脲膜。

[0067] 如上所述,对于本发明的制品有用的织物结构有多种。此外,在任何这些实施方案中,聚氨酯组合物可或为膜或为分散体。另外,聚氨酯脲组合物可提供结构性质、柔性、粘合或其任意组合。层布置顺序可为 (1) 织物层、泡沫层、聚氨酯脲组合物层; (2) 织物层、泡沫层、聚氨酯脲组合物层、泡沫层、织物层; (3) 织物层、聚氨酯脲组合物层、织物层; (4) 泡沫层、聚氨酯脲层、泡沫层; (5) 泡沫层、聚氨酯脲组合物层; (6) 织物层、聚氨酯脲层; 或可组合以在织物结构中获得更多层的其任意组合。可引入粘合剂以粘合任何层,包括其中聚氨酯脲组合物为粘合剂。

[0068] 一些实施方案的织物可使用多种不同的纤维和纱。这些纤维和纱包括棉、羊毛、丙烯酸类树脂、聚酰胺 (尼龙)、聚酯、斯潘德克斯弹性纤维、再生纤维素、橡胶 (天然或合成)、竹材、丝、大豆或其组合。

[0069] 下面更详细地描述聚氨酯脲组合物的组分:

[0070] 多元醇

[0071] 适于用作制备根据本发明的氨酯预聚物的起始原料的多元醇组分为数均分子量为约 600 到约 3,500 或约 4,000 的聚醚二醇、聚碳酸酯二醇和聚酯二醇。

[0072] 可使用的聚醚多元醇的实例包括具有两个或更多个羟基、来自氧化乙烯、氧化丙烯、四氢呋喃和 3-甲基四氢呋喃的开环聚合和 / 或共聚、或来自多元醇 (polyhydric alcohol) 的缩聚的那些二醇,其中所述多元醇优选各分子中碳原子少于 12 个的二醇如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇和 1,12-十二烷二醇或二醇混合物。本发明中优选线形双官能聚醚多元醇,特别优选分子量为约 1,700-约 2,100 的聚 (四亚甲基醚) 二醇如官能度为 2 的 Terathane[®] 1800 (Invista)。

[0073] 可使用的聚酯多元醇的实例包括具有两个或更多个羟基、通过各分子中不超过 12 个碳原子的低分子量脂族多元羧酸和多元醇或其混合物的缩聚产生的那些酯二醇。适宜的多元羧酸的实例为丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸和十二烷二酸。用于制备所述聚酯多元醇的适宜的多元醇的实例为乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇和 1,12-十二烷二醇。优选熔点为约 5°C - 约 50°C 的线形双官能聚酯多元醇。

[0074] 可使用的聚碳酸酯多元醇的实例包括具有两个或更多个羟基、通过各分子中不超过 12 个碳原子的低分子量光气、氯甲酸酯、碳酸二烷基酯或碳酸二烯丙基酯和脂族多元醇或其混合物的缩聚产生的那些碳酸酯二醇。用于制备所述聚碳酸酯多元醇的适宜的多元醇的实例为二甘醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、新戊二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、1,7- 庚二醇、1,8- 辛二醇、1,9- 壬二醇、1,10- 癸二醇和 1,12- 十二烷二醇。优选熔点为约 5°C - 约 50°C 的线形双官能聚碳酸酯多元醇。

[0075] 多异氰酸酯

[0076] 适宜的多异氰酸酯组分的实例包括二异氰酸酯如 1,6- 二异氰酸基己烷、1,12- 二异氰酸基十二烷、异佛尔酮二异氰酸酯、三甲基 - 六亚甲基二异氰酸酯、1,5- 二异氰酸基 -2- 甲基戊烷、二异氰酸基环己烷、亚甲基 - 双 (4- 环己基异氰酸酯)、四甲基 - 二甲苯二异氰酸酯、双 (异氰酸基甲基) 环己烷、甲苯二异氰酸酯、亚甲基双 (4- 苯基异氰酸酯)、亚苯基二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯及这类二异氰酸酯的混合物。举例来说,所述二异氰酸酯可为芳族二异氰酸酯如亚苯基二异氰酸酯、亚苄基二异氰酸酯 (TDI)、亚二甲苯基二异氰酸酯、亚联苯基二异氰酸酯、亚萘基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 及其组合。

[0077] 适于作为制备根据本发明的氨酯预聚物的另一起始原料的多异氰酸酯组分可为含 4,4'- 亚甲基双 (苯基异氰酸酯) 和 2,4'- 亚甲基双 (苯基异氰酸酯) 的二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 异构体混合物,其中 4,4'-MDI 与 2,4'-MDI 异构体的比率介于约 65 : 35 到约 35 : 65 之间,优选在约 55 : 45 到约 45 : 55 范围内,更优选为约 50 : 50。适宜的多异氰酸酯组分的实例包括 Mondur[®] ML (Bayer)、Lupranate[®] MI (BASF) 和 Isonate[®] 500, P' (DowChemical)。

[0078] 二醇

[0079] 适于作为制备根据本发明的氨酯预聚物的再一起始原料的二醇组分包括至少一种二醇化合物,所述二醇化合物包含:(i) 两个能与多异氰酸酯反应的羟基,和(ii) 至少一个中和时能形成盐但不能与多异氰酸酯(b)反应的羧酸基团。具有羧酸基团的二醇化合物的典型实例包括 2,2- 二羟甲基丙酸 (DMPA)、2,2- 羟甲基丁酸、2,2- 二羟甲基戊酸和 DMPA 引发的己内酯如 CAPA[®] HC 1060 (Solvay)。本发明中优选 DMPA。

[0080] 中和剂

[0081] 用来将酸基团转化为盐基团的适宜的中和剂的实例包括:叔胺(如三乙胺、N,N- 二乙基甲胺、N- 甲基吗啉、N,N- 二异丙基乙胺和三乙醇胺)和碱金属氢氧化物(如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾)。伯胺和/或仲胺也可用作酸基团的中和剂。中和度通常在约 60%到约 140%之间,例如酸基团的约 80%到约 120%之间。

[0082] 扩链剂

[0083] 本发明可用的扩链剂包括二胺扩链剂和水。有用的扩链剂的许多实例是本领域技术人员熟知的。适宜的二胺扩链剂的实例包括:1,2- 乙二胺、1,4- 丁二胺、1,6- 己二胺、1,12- 十二烷二胺、1,2- 丙二胺、2- 甲基 -1,5- 戊二胺、1,2- 环己二胺、1,4- 环己二胺、4,4'- 亚甲基 - 双 (环己胺)、异氟尔酮二胺、2,2- 二甲基 -1,3- 丙二胺、间 - 四甲基二甲苯二胺和分子量低于 500 的 Jeffamine[®] (Texaco)。

[0084] 表面活性剂

[0085] 适宜的表面活性剂的实例包括:阴离子、阳离子或非离子分散剂或表面活性剂,例

如十二烷基硫酸钠、磺基琥珀酸二辛酯钠、十二烷基苯磺酸钠、乙氧基化烷基酚（如乙氧基化壬基酚和乙氧基化脂肪醇）、溴化十二烷基吡啶鎓、聚醚磷酸酯和磷酸酯、改性醇-乙氧基化物及其组合。

[0086] 封端剂

[0087] 异氰酸酯基团的封端剂可为单官能醇或单官能胺。封端剂可在预聚物形成前、预聚物形成过程中或预聚物形成后的任何时间加入，包括将预聚物分散进水性介质如去离子水中前和后。在一些实施方案中，封端剂是任选的或可排除在外。在其他实施方案中，封端剂的用量可占预聚物重量的约 0.05% 到约 10.0%，包括约 0.1% 到约 6.0% 和约 1.0% 到约 4.0%。封端剂的用量可占最终分散体的重量的约 0.01% 到约 6.0%，包括约 0.05% 到约 3% 和约 0.1% 到约 1.0%。

[0088] 封端剂的引入可对分散体中聚合物的重均分子量实现控制以及对聚合物的分子量分布提供控制。封端剂提供这种控制的有效性取决于封端剂的类型以及封端剂在分散体制备过程中的何时加入。例如，单官能醇可在预聚物形成前、预聚物形成过程中或后加入。单官能醇封端剂也可加到其中分散了预聚物的水性介质中或在预聚物分散到水性介质中后立即加入。但当需要控制最终分散体中聚合物的分子量和分子量分布时，单官能醇如在预聚物被分散前加入而作为预聚物的一部分反应将最有效。如果单官能醇在分散预聚物的过程中或后加到水性介质中，则其控制聚合物分子量的有效性将因竞争的扩链反应而降低。

[0089] 本发明可用的单官能醇的实例包括至少一种选自具有 1-18 个碳原子的脂族和环脂族伯醇和仲醇、酚、取代的酚、分子量低于约 750（包括分子量低于 500）的乙氧基化烷基酚和乙氧基化脂肪醇、羟胺、羟甲基和羟乙基取代的叔胺、羟甲基和羟乙基取代的杂环化合物及其组合的成员，包括糠醇、四氢糠醇、N-(2-羟乙基)琥珀酰亚胺、4-(2-羟乙基)吗啉、甲醇、乙醇、丁醇、新戊醇、己醇、环己醇、环己基甲醇、苄醇、辛醇、十八烷醇、N,N-二乙基羟胺、2-(二乙基氨基)乙醇、2-二甲基氨基乙醇和 4-哌啶乙醇及其组合。

[0090] 当使用单官能胺化合物如单官能二烷基胺作为异氰酸酯基团的封端剂时，其也可在制备分散体的过程中的任何时间加入，理想的是单官能胺封端剂在预聚物分散过程中或后加到水介质中。例如，单官能胺封端剂可在预聚物被分散后立即加到水混合物中。

[0091] 适宜的单官能二烷基胺封端剂的实例包括：N,N-二乙胺、N-乙基-N-丙胺、N,N-二异丙胺、N-叔丁基-N-甲胺、N-叔丁基-N-苄胺、N,N-二环己胺、N-乙基-N-异丙胺、N-叔丁基-N-异丙胺、N-异丙基-N-环己胺、N-乙基-N-环己胺、N,N-二乙醇胺和 2,2,6,6-四甲基哌啶。胺封端剂与分散在水中前预聚物的异氰酸酯基团的摩尔比通常应为约 0.05 到约 0.50，例如约 0.20 到约 0.40。脱封反应可使用催化剂。

[0092] 分散预聚物并加入封端剂后可向水介质中任选加入至少一种每摩尔聚合物含至少三个或更多个伯和/或仲氨基的聚合物组分（MW > 约 500）。适宜的聚合物组分的实例包括聚乙烯亚胺、聚（乙烯胺）、聚（烯丙胺）和聚（酰胺胺）树枝形聚合物及其组合。

[0093] 其他添加剂

[0094] 适宜的防泡或消泡或泡沫控制剂的实例包括：Additive 65 和 Additive 62（基于聚硅氧烷的添加剂，来自 Dow Corning）、FoamStar® I300（基于矿物油的无聚硅氧烷的消泡剂，来自 Cognis）和 Surfynol™ DF110L（高分子量炔属二醇非离子表面活性剂，来自 Air

Products & Chemicals)。

[0095] 适宜的流变改性剂的实例包括：疏水改性乙氧基化氨酯 (HEUR)、疏水改性碱溶胀乳液 (HASE) 和疏水改性羟乙基纤维素 (HMHEC)。

[0096] 水性分散体中或预聚物中可任选包含的其他添加剂包括：抗氧化剂、UV 稳定剂、着色剂、颜料、交联剂、相变材料（如 Outlast®，可从买到科罗拉多博尔德的 Outlast Technologies 买到）、抗微生物剂、矿物（如铜）、微胶囊化健康添加剂（如芦荟、维他命 E 凝胶、芦荟、海草、尼古丁、咖啡因、香味料）、纳米颗粒（如二氧化硅或碳）、碳酸钙、阻燃剂、抗粘添加剂、抗氯降解添加剂、维他命、药品、香料、导电添加剂和 / 或染料辅助剂。可加到预聚物或水性分散体中的其他添加剂包括粘合增进剂、抗静电剂、防缩孔剂、防蠕变剂、荧光增白剂、聚结剂、导电添加剂、发光添加剂、流平剂、冻融稳定剂、润滑剂、有机和无机填料、防腐剂、调质剂、热变色添加剂、昆虫驱避剂和润湿剂。

[0097] 任选添加剂可在预聚物被分散前、过程中或后加到水性分散体中。

[0098] 一些实施方案的水性聚氨酯脲分散体可在工业规模上制备，例如大于约 500 加仑或大于约 1000 加仑的一次生产量。所述分散体的制备可加或不加有机溶剂。在水性聚氨酯脲的工业规模制备中，预聚物可含单官能醇封端剂。可用这些预聚物在无添加溶剂的情况下制备稳定的分散体。预聚物组合物（以占预聚物组合物总重量的重量百分数示出）的实例在表 1 中给出。

[0099]

表 1 - 预聚物组合物						
预聚物组分	A	B	C	D	E	F
聚醚二醇	71-76	74-79	76-80	71-76	74-79	76-80
多异氰酸酯	20-25	18-23	16-21	20-25	18-23	16-21
二醇化合物	2-4	2-4	2-4	2-4	2-4	2-4
封端剂(单官能醇)	0.2-0.5	0	0.05-0.3	0	0.1-0.4	0

[0100] 一些实施方案的聚氨酯脲水性分散体可含如上所述多种不同的组合物。适宜的制备方法在下面的实施例中说明。可用于一些实施方案的分散体的组合物在表 2 中给出。表 1 和 2 中的任何组合物均可如上所述在工业规模上制备。

表 2 - 分散体组合物

[0101]

分散体组分	A	B	C	D	E	F
聚醚二醇	30-34	25-29	28-32	30-34	25-29	28-32
多异氰酸酯	4-8	8-12	6-10	4-8	8-12	6-10
二醇化合物	0.5-1.0	0.9-1.3	0.7-1.2	0.5-1.0	0.9-1.3	0.7-1.2
去离子水	53-58	57-62	55-60	53-58	57-62	55-60
表面活性剂	.05-1.0	1.0-1.5	0.08-1.3	.05-1.0	1.0-1.5	0.08-1.3
中和剂	0.7-1.0	0.4-0.7	0.5-0.8	0.7-1.0	0.4-0.7	0.5-0.8
封端剂	0	0.2-0.5	0.05-0.2	0.1-0.4	0	0
消泡剂	0.3-0.6	0.1-0.4	0.2-0.5	0.3-0.6	0.1-0.4	0.2-0.5
流变改性剂	0.1-0.3	0.04-0.2	0.08-1.8	0.1-0.3	0.04-0.2	0.08-1.8

[0102]

抗氧化剂	0.3-0.6	0.6-0.9	0.4-0.7	0.3-0.6	0.6-0.9	0.4-0.7
------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

[0103] 在预聚物混合工艺中,预聚物可通过在一个步骤中将起始原料即多元醇、多异氰酸酯和二醇化合物混合在一起并在约 50℃ 到约 100℃ 的温度下反应足够的时间直至全部羟基基本被消耗而使异氰酸酯基团获得所需的 % NCO 制备。或者,该预聚物可分两步制备:首先使多元醇与过量的多异氰酸酯反应,然后与二醇化合物反应直至预聚物达到所需的 % NCO。例如,% NCO 可在约 1.3 到约 6.5 范围内,例如约 1.8 到约 2.6。值得注意的是,有机溶剂不是必要的,但可在反应前、过程中或后加入或与起始原料混合。任选可使用催化剂来促进预聚物的形成。

[0104] 在一些实施方案中,预聚物含多元醇、多异氰酸酯和二醇,这些组分组合在一起并以占预聚物总重量的如下重量百分数范围提供:

[0105] 约 34% 到约 89% 的多元醇,包括约 61% 到约 80% ;

[0106] 约 10% 到约 59% 的多异氰酸酯,包括约 18% 到约 35% ;和

[0107] 约 1.0% 到约 7.0% 的二醇化合物,包括约 2.0% 到约 4.0%。

[0108] 预聚物中可含单官能醇以控制完成的分散体中聚氨酯脲聚合物的重均分子量。

[0109] 由多元醇、多异氰酸酯、二醇化合物和任选封端剂如单官能醇制备的预聚物在 40℃ 下用落球法测得的体积粘度(有或无溶剂存在)可低于约 6,000 泊,包括低于约 4,500 泊。该沿聚合物链含羧酸基团(来自二醇化合物)的预聚物可用高速分散器分散到去离子水介质中,所述去离子水介质含:至少一种中和剂,以与酸形成离子盐;至少一种表面活性剂(离子和/或非离子分散剂或表面活性剂);和任选的至少一种扩链组分。或者,中和剂可在预聚物被分散到水介质中之前与预聚物混合。至少一种防泡和/或消泡剂和/或至少一种流变改性剂可在预聚物被分散前、过程中或后加入水介质中。

[0110] 本发明的范围内的聚氨酯水性分散体可具有宽范围的固含量,具体取决于分散体的所需最终用途。一些实施方案的分散体的适宜固含量的实例包括约 10% 到约 50% 重量,

例如约 30%到约 45%重量。

[0111] 聚氨酯水性分散体的粘度也可在约 10 厘泊到约 100,000 厘泊的宽范围内变化,具体取决于加工和应用要求。例如,在一个实施方案中,粘度在约 500 厘泊到约 30,000 厘泊范围内。粘度可用适宜量例如占水性分散体总重量的约 0 到约 2.0%重量的增稠剂加以改变。

[0112] 在溶剂工艺或丙酮工艺中,一些实施方案的膜和分散体的制备中还可使用有机溶剂。有机溶剂可用来通过溶解和稀释降低预聚物的粘度和 / 或帮助含羧酸基团的二醇化合物如 2,2- 二羟甲基丙酸 (DMPA) 的固体颗粒的分散从而提高分散体质量。其还可用来改善膜均匀性如减少涂覆 / 成膜工艺中的条痕和裂纹。

[0113] 针对这些目的选择的溶剂应对异氰酸酯基团基本或完全没有反应性、在水中稳定并对 DMPA、DMPA 和三乙胺形成的盐及预聚物具有良好的增溶能力。适宜的溶剂的实例包括 N- 甲基吡咯烷酮、N- 乙基吡咯烷酮、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丁醚乙酸酯、N,N- 二甲基乙酰胺、N,N- 二甲基甲酰胺、2- 丙酮 (丙酮) 和 2- 丁酮 (甲基乙基酮或 MEK)。

[0114] 在溶剂工艺中,向一些实施方案的膜 / 分散体中加入的溶剂的量可不同。当含溶剂时,适宜的溶剂范围包括低于分散体的 50%重量的量。也可使用较小的量如低于分散体的 20%重量、低于分散体的 10%重量、低于分散体的 5%重量和低于分散体的 3%重量。

[0115] 在丙酮工艺中,可在制备分散体前向预聚物组合物中加入较大的量的溶剂。或者,预聚物可在溶剂中制备。溶剂也可在预聚物分散后在例如真空下从分散体中除去。

[0116] 在制备工艺的不同阶段向分散体中引入有机溶剂的方式有多种,例如 :

[0117] 1) 可在聚合完成后但转移和分散预聚物前加入溶剂并与预聚物混合,经稀释的主链中含羧酸基团 (来自二醇化合物)、链端处含异氰酸酯基团的预聚物在当分散在水中时中和和扩链。

[0118] 2) 溶剂可与其他成分如多元醇、多异氰酸酯和二醇化合物一起加入并混合以在溶液中制备预聚物,然后将该溶液中的在主链中含羧酸基团、在链端处含异氰酸酯基团的预聚物分散在水中并同时中和和扩链。

[0119] 3) 溶剂可在分散前与二醇化合物的中和盐及中和剂一起加入并与多元醇和多异氰酸酯混合制备预聚物。

[0120] 4) 溶剂可在分散前与 TEA 混合并然后加到形成的预聚物中。

[0121] 5) 溶剂可在分散前与多元醇一起加入并混合,然后依次加入二醇化合物和中和剂及再然后多异氰酸酯以得到溶液中的经中和的预聚物。

[0122] 6) 溶剂也可从分散体中除去,尤其是在丙酮工艺情况下。

[0123] 一些实施方案的水性聚氨酯分散体特别适合于粘性成型制品,当施以热和压力并持续较短时间时所述粘性成型制品可用于织物粘结、层合和粘合目的。取决于所用粘结方法,压力可例如在约大气压力到约 60psi 范围内,时间可在低于约一秒到约 30 秒范围内。

[0124] 这样的成型制品可通过向离型纸上涂覆所述分散体并通过工业工艺在低于约 100℃ 的温度下干燥除水以在纸上形成膜而制得。该膜可为单层或多层。多层膜可由相同的分散体或不同的分散体通过层合工艺或顺序涂覆工艺或直接涂覆工艺粘附在一起而形成。可将形成的膜板切成所需宽度的条并卷绕成卷筒供日后用于应用中以形成拉伸制品如纺织品。这类应用的实例包括 :无缝 (stitch-less) 或无缝 (seamless) 的衣服结构 ;缝密

封和加固 ; 向衣服上粘结标签和补钉 ; 和定域拉伸 / 回复性增强。粘接可在约 100℃ 到约 200℃ 的温度范围内实现, 如约 130℃ 到约 200℃, 例如约 140℃ 到约 180℃, 时间为 0.1 秒到数分钟, 例如低于约一分钟。典型的粘结机为 Sew Free (可从英国莱斯特的 SewSystems 买到)、Macpi 缝边机 (可从意大利布雷西亚的 Macpi Group 买到)、Framis 热风熔接机 (可从意大利米兰的 Framis Italy s.p.a. 买到)。在织物衣服中, 预期此粘结牢固而耐反复穿戴、洗涤和拉伸。

[0125] 涂层、分散体、膜或成型制品可被染色或着色且还可用作设计元素。

[0126] 此外可模塑含层合膜或分散体的制品。例如织物可在适合于织物中的硬纱的条件下模塑。另外, 模塑可在将模塑成型制品或分散体的温度但低于适于模塑硬纱的温度下进行。

[0127] 可用其中向层合物表面施加热的任何方法进行层合以将由聚氨酯脲分散体制得的聚氨酯脲分散体成型制品固定到织物上。施加热的方法包括例如超声、直接加热、间接加热和微波。考虑到本领域中使用的其他方法, 这样的直接层合可提供成型制品不仅可经由机械相互作用而且可经由化学键粘结到基材的优势。例如, 如果基材具有任何活性氢官能团, 则这样的基团将可与分散体或成型制品上的异氰酸酯和羟基基团反应, 从而在基材与分散体或成型制品间提供化学键。分散体或成型制品与基材的这种化学键合可给出强得多的粘结。这样的粘结可在固化到基材上的干燥的成型制品中发生或在一步干燥和固化的湿分散体中发生。无活性氢的材料包括聚丙烯织物和具有基于含氟聚合物或聚硅氧烷的表面的任何材料。具有活性氢的材料包括例如尼龙、棉、聚酯、羊毛、丝、纤维素材料、乙酸酯、金属和丙烯酸类树脂。此外, 经酸、等离子体或另一蚀刻形式处理的制品可具有用于粘合的活性氢。染料分子也可具有用于粘结的活性氢。

[0128] 施加一些实施方案的聚氨酯脲组合物的方法和措施包括但不限于 : 辊涂 (包括逆转辊涂覆) ; 使用金属工具或刀片 (例如将分散体倒到基材上并然后通过用金属工具如刀片将其铺展在基材上而使分散体流延成均匀厚度) ; 喷涂 (例如使用泵喷瓶) ; 浸涂 ; 涂刷 ; 印刷 ; 刷涂 ; 压印涂覆 ; 和浸渍制品。这些方法可用来直接向基材上施加分散体而无需其他粘合剂材料, 且如果需要额外 / 较厚的层时可反复进行。分散体可出于涂覆、粘结、层合和粘合的目的施加到由合成、天然或合成 / 天然混合材料制得的任何针织、机织或非织造织物上。分散体中的水可在加工过程中通过干燥除去 (例如通过风干或使用烘箱) 而在织物上留下沉淀和聚结的聚氨酯层以形成粘合剂粘结。

[0129] 当还需要控制颗粒尺寸或当分散体含对于分散体的某些应用而言无用的较大颗粒时, 可对分散体过滤。可用的过滤器类型包括自擦净式过滤器如可从 Russell Finex, Pineville, NC 和 Eaton Filtration, Elizabeth, NJ 买到的那些。这些过滤器将揩擦过滤介质的表面以除去过滤工艺过程中沉积的固体。

[0130] 一些实施方案的膜可固定到基材或为自支撑的 (意味着膜在没有基材的情况下保持其结构)。这些膜由流延和干燥分散体而形成。分散体可在任何适宜材料的基体上流延和干燥, 所述材料包括但不限于纺织品 ; 织物, 包括机织织物和针织物 ; 非织造织物 ; 皮革 (天然或合成) ; 纸张 ; 金属 ; 塑料和平纹棉麻织物。

[0131] 可任选使用至少一种聚结剂以控制或最大限度地减少根据本发明的分散体向织物或其他制品中的渗透。可使用的聚结剂的实例包括硝酸钙 (包括四水合硝酸钙)、氯化

钙、硫酸铝（水合）、醋酸镁、氯化锌（水合）和硝酸锌。

[0132] 可用来施加分散体的工具的实例为刀片。刀片可由金属或任何其他适宜的材料制成。刀片可具有预定宽度和厚度的间隙。所述间隙的厚度可例如为 0.2 密耳到 50 密耳，例如厚度为 5 密耳、10 密耳、15 密耳、25 密耳、30 密耳或 45 密耳。

[0133] 膜、溶液和分散体的厚度可随应用而异。在干燥的成型制品情况下，最终厚度可例如为约 0.1 密耳到约 250 密耳，例如约 0.5 密耳到约 25 密耳，包括约 1 到约 6 密耳（一密耳=千分之一英寸）。适宜厚度的其他实例包括约 0.5 密耳到约 12 密耳、约 0.5 到约 10 密耳和约 1.5 密耳到约 9 密耳。

[0134] 对于水性分散体，适宜的量由单位面积上分散体的重量描述。用量可例如为约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 到约 $6.40\text{kg}/\text{m}^2$ ，例如约 12.7 到约 $635\text{g}/\text{m}^2$ ，包括约 25.4 到约 $152.4\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0135] 可覆盖以本发明范围内的分散体和成型制品的平板和带的类型包括但不限于：纺织品，包括机织物和针织物；非织造织物；皮革（天然或合成）；纸张，包括经特殊涂覆处理的“离型纸”、涂蜡纸和聚硅氧烷涂覆纸；金属；塑料和平纹棉麻织物。

[0136] 可用本发明范围内的分散体和成型制品生产的终端制品包括但不限于：衣物，包括任何类型的衣服或衣制品；针织手套；室内装饰；头发饰物；床单；地毯和地毯背衬；传送带；医药应用如弹性绷带；个人护理用品，包括失禁和女性卫生用品；和鞋袜。覆盖以分散体或覆盖以膜或带的制品可用作消声制品。

[0137] 层合到成型制品的非弹力织物可具有改进的拉伸和回复性及改进的模塑性。

[0138] 可模塑包括成型制品、膜、带或水性聚氨酯分散体的制品。制品可含基材和成型制品、膜、带或分散体的多个层。多层制品也可被模塑。模塑和非模塑制品可具有不同的拉伸和回复性水平。模塑制品可包括塑身或紧身内衣如胸罩。

[0139] 可用本发明范围内的分散体和成型制品生产的衣物或衣服的实例包括但不限于：内衣、胸罩、内短裤、女内衣、泳衣、塑身衣、妇女贴身背心、袜类、睡衣、围裙、潜水衣、结、擦洗服、太空服、制服、帽子、吊袜带、吸汗额带、皮带、运动装、外套、雨衣、保暖夹克、裤子、衬衫料子、裙子、宽衫、男女上衣、针织套衫、帮肚、汗衫、扎口女短内裤、袜、及膝袜、裙子、宽衫、围裙、男士无尾半正式晚礼服、无袖上装、黑纱袍、穆斯林头巾、阿拉伯长袍、蒙住全身（只留眼睛）的长袍、披肩、戏装、潜水服、苏格兰短裙、和服、紧身运动套衫、长上衣、防护衣、莎丽、莎笼、裙服、鞋罩、古罗马妇女的外套、套装、约束衣、宽外袍、紧身衣裤、毛巾、制服、面罩、潜水衣、医疗压缩衣、绷带、衣服夹层、腰带和其中的所有部件。

[0140] 进行逆转辊涂覆及克服其中的常见问题的方法见述于 Walter 等，“Solving common coating flaws in Reverse Roll Coating”，AIMCAL Fall Technical Conference (2003 年 10 月 26-29 日)，其全文公开通过引用结合到本文中。

[0141] 本发明的另一方面为包含成型制品和基材的制品，其中所述成型制品和基材粘附形成层合物，由此，该弹性层合物的摩擦系数高于基材独自的摩擦系数。其实例为带涂层或膜的腰带，所述涂层或膜包含水性聚氨酯分散体，所述分散体将阻止衣服从另一衣服如宽衫或衬衫的滑移或者阻止腰带在衣服穿戴者的皮肤上滑移。

[0142] 本发明的另一方面为包含聚氨酯脲组合物和基材的制品，其中所述成型制品的模量沿制品的长度或者宽度变化。例如，基材如织物可用两英尺 (61cm) 的聚氨酯脲组合物如一英寸 (2.5cm) 宽的胶带处理。粘合剂的附加层可通过沿所述一英寸宽的胶带的长度涂刷

三个两英寸 (5cm) 乘一英寸的段来施加以形成复合结构。

[0143] 成型制品如水性聚氨酯脲分散体的膜可具有如下性质：

[0144] - 拉伸后永久变形率为约 0-10%、例如约 0-5%、通常约 0- 约 3%，

[0145] - 伸长率为约 400 到约 800%，和

[0146] - 韧性为约 0.5 到约 3MPa。

[0147] 由制品和基材制得的层合物可具有如下性质：

[0148] -50 次洗涤后将保留洗涤前的剥离强度的至少 50%，

[0149] - 透气性为至少约 0 到约 0.5cfm, 和

[0150] - 透湿性为 24h 至少约 0 到约 300g/m²。

实施例

[0151] TERATHANE® 1800 为数均分子量 1,800 的线形聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) (可从 INVISTA S.à.r.L., of Wichita, KS 买到)；

[0152] Pluracol® HP 4000D 为数均分子量 4000 的伯羟基封端线形聚亚丙基醚二醇 (可从比利时布鲁塞尔的 BASF 买到)；

[0153] Mondur® ML 为二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的异构体混合物, 其中含 50-60% 的 2,4'-MDI 异构体和 50-40% 的 4,4'-MDI 异构体 (可从德克萨斯州 Baytown 的 Bayer 买到)；

[0154] Lupranate® MI 为二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的异构体混合物, 其中含 45-55% 的 2,4'-MDI 异构体和 55-45% 的 4,4'-MDI 异构体 (可从密歇根州 Wyandotte 的 BASF 买到)；

[0155] Isonate® 125MDR 为二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的纯混合物, 其中含 98% 的 4,4'-MDI 异构体和 2% 的 2,4'-MDI 异构体 (可从密歇根州 Midland 的 Dow Company 买到)；和

[0156] DMPA 为 2,2- 二羟甲基丙酸。

[0157] 下面的预聚物样品用含高水平的 2,4'-MDI 的 MDI 异构体混合物如 Lupranate® MI 和 Mondur® ML 制备。

[0158] 实施例 1

[0159] 预聚物的制备在具有氮气氛的手套箱中进行。向装配了气压驱动搅拌器、加热套和热电偶温度计的 2000ml PYREX® 玻璃反应釜中装入约 382.5 克 Terathane® 1800 二醇和约 12.5 克 DMPA。搅拌下加热该混合物至约 50℃, 然后加入约 105 克 LUPRANATE® MI 二异氰酸酯。然后在连续搅拌下将反应混合物加热至约 90℃ 并在约 90℃ 保持约 120 分钟, 其后反应完成, 因为混合物的 % NCO 下降至稳定的值, 与含异氰酸酯端基的预聚物的计算值 (% NCO 目标为 1.914) 相符。用在约 40℃ 下工作的 DV-8 型落球粘度计 (Duratech Corp., Waynesboro, VA 出售) 按 ASTM D1343-69 的一般方法测定该预聚物的粘度。封端二醇预聚物的异氰酸酯部分的总含量 (NCO 基团的重量百分数) 通过 S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3rd Edition, Wiley & Sons, New York, pp. 559-561 (1963) 的方法测定, 其全文公开通过引用结合到本文中。

[0160] 实施例 2

[0161] 用如按实施例 1 中所述的程序和组合物制得的无溶剂的预聚物来制备本发明的聚氨酯脲水性分散体。

[0162] 向 2,000ml 的不锈钢烧杯中装入约 700 克去离子水、约 15 克十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和约 10 克三乙胺 (TEA)。然后用冰 / 水冷却混合物至约 5℃并用带转子 / 定子混合头的高剪切实验室混合器 (Ross, Model 1100LC) 于约 5,000rpm 下混合约 30 秒钟。将装在金属管形圆筒中的以如实施例 1 的方式制备的粘性预聚物通过施加了空气压力的挠性管加到水性溶液中混合头的底部。预聚物的温度保持在约 50℃到约 70℃之间。挤出的预聚物流用水在约 5,000rpm 的连续混合下分散和扩链。在约 50 分钟的时间段内引入总量为约 540 克的预聚物并分散在水中。加入预聚物并分散后立即向分散了的混合物中加入约 2 克 Additive 65 (可从密歇根州 Midland 的 Dow Corning®买到) 和约 6 克二乙胺 (DEA)。然后再将反应混合物混合约 30 分钟。所得无溶剂的水性分散体呈乳白色并稳定。加入量为水性分散体的约 2.0% 重量的 Hauthane HA 增稠剂 900 (可从马萨诸塞州 Lynn 的 Hawthay 买到) 并混合以调节该分散体的粘度。然后通过 40 微米的 Bendix 金属网过滤器对该粘性分散体过滤并贮存在室温下以供膜流延或层合用。该分散体的固含量为 43%, 粘度为约 25,000 厘泊。来自该分散体的流延膜是软、粘和弹性体样的。

[0163] 实施例 3

[0164] 用如按实施例 1 中所述的程序和组合物制得的无溶剂的预聚物来制备本发明的聚氨酯脲水性分散体。

[0165] 向 2,000ml 的不锈钢烧杯中装入约 900 克去离子水、约 15 克十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和约 10 克三乙胺 (TEA)。然后用冰 / 水冷却混合物至约 5℃并用带转子 / 定子混合头的高剪切实验室混合器 (Ross, Model 1100LC) 于约 5,000rpm 下混合约 30 秒钟。将装在金属管形圆筒中的以如实施例 1 的方式制备的粘性预聚物通过施加了空气压力的挠性管加到水性溶液中混合头的底部。预聚物的温度保持在约 50℃到约 70℃之间。挤出的预聚物流用水在约 5,000rpm 的连续混合下分散和扩链。在约 50 分钟的时间段内引入总量为约 540 克的预聚物并分散在水中。加入预聚物并分散后立即向分散了的混合物中加入约 2 克 Additive 65 (可从密歇根州 Midland 的 Dow Corning®买到) 和约 6 克二乙胺 (DEA)。然后再将反应混合物混合约 30 分钟。所得无溶剂的水性分散体呈乳白色并稳定。然后通过 40 微米的 Bendix 金属网过滤器对该粘性分散体过滤并贮存在室温下以供膜流延或层合用。该分散体的固含量为 40%, 粘度为约 28 厘泊。来自该分散体的流延膜是软、粘和弹性体样的。

[0166] 实施例 4

[0167] 制备程序同实施例 2, 不同的是混合预聚物后不向分散体中加入 DEA。起初, 分散体看起来与实施例 2 没有两样。当流延并干燥时, 形成了弹性膜。

[0168] 实施例 5

[0169] 向 35 加仑的夹套反应器中加入 41.25kg TERATHANE® 1800 二醇 (Invista 的商品) 并与 0.20kg 1-己醇 (J. T. Baker 的商品) 混合, 然后于 40℃下加入 1.35kg 粉状 Bis-MPA® (GEO 的商品)。经 30 分钟将反应器的温度升至 70℃, 同时剧烈搅拌以使 Bis-MPA®分散并溶解在二醇中。然后向反应器中加入 11.32kg LUPRANATE® MI。让反应混合物在氮气氛围中于搅拌和 89-99℃的温度下反应 120 分钟。取预聚物样品通过滴定法和落

球法于 40℃ 下分别测得 % NCO 和粘度为 1.739% NCO 和 4782 厘泊。让预聚物冷却至 85℃，然后分散在 10℃ 的含 72.09kg 去离子水、1.439kg NACCONOL® 90G 表面活性剂 (Stepan 的商品)、0.076kg DEE FO® 3000 (Munzing/Ultra Additives 的商品) 和 0.935kg 三乙胺的混合物中。使用装配于 55 加仑罐上的 Charles Ross & Son Company 制造的高剪切转子 / 定子分散器进行分散，同时以多个流向分散器头的底部进给预聚物。分散在 30 分钟的时间段内完成。再继续分散 10 分钟后，向分散体中加入 0.362kg Additive 65 消泡剂 (Dow Corning 的商品) 并混合。乳状分散体再于 25±5℃ 的温度下混合过夜以完全完成扩链反应。然后将这样制得的分散体 (固含量为 39.72%、布氏粘度为 20 厘泊) 通过自洁式过滤器 (来自 Russell Finex Inc. 的 803 型单一长度在线过滤器 30400) 使用 100 微米的筛网过滤。将经过滤的分散体收集在桶中并与 0.770kg LOWINOX® GP-45 抗氧化剂 (Great Lakes 的商品) 混合并用 HA-900 增稠剂 (Hauthaway 的商品) 增稠至 2500 厘泊。分散体再次通过 100 微米的筛网过滤以便用于涂覆应用。据 GPC 测得，涂覆的聚合物膜的重均分子量为 93450、数均分子量为 31850、多分散性为 2.93。

[0170] 实施例 6

[0171] 使用与实施例 5 中所述相同的程序，不同的是己醇的量减至 5.0 克。据 GPC 测得，自该分散体涂覆的聚合物膜的重均分子量为 198650、数均分子量为 53400、多分散性为 3.72。

[0172] 虽然已对目前认为是本发明的优选实施方案的那些做了描述，但本领域技术人员应认识，可对其加以改变和变更而不偏离本发明的精神，本发明意在涵盖落在本发明的真实范围内的所有这样的改变和变更。