



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0101593
(43) 공개일자 2013년09월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/10 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
A41C 3/00 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7022520(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2006년02월10일
심사청구일자 2013년09월09일
- (62) 원출원 특허 10-2007-7020657
원출원일자(국제) 2006년02월10일
심사청구일자 2011년01월25일
- (85) 번역문제출일자 2013년08월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2006/004894
- (87) 국제공개번호 WO 2006/086715
국제공개일자 2006년08월17일
- (30) 우선권주장
11/056,067 2005년02월11일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (71) 출원인
인비스타 테크놀로지스 에스.에이.알.엘.
스위스 9000 세인트 갈렌 크로이자커슈트라세 9
츠바익니덜라쑹 세인트 갈렌
- (72) 발명자
리우, 홍
미국 22980 버지니아주 웨인스보로 에브너 레인 174
코벨리, 카르멘, 에이.
미국 19317 펜실베이니아주 채드스 포트 센추리 레인 2302
파머, 더글러스, 케이.
미국 27407 노스 캐롤라이나주 그린스보로 헤리티지 우즈 드라이브 4998
- (74) 대리인
김영, 양영준

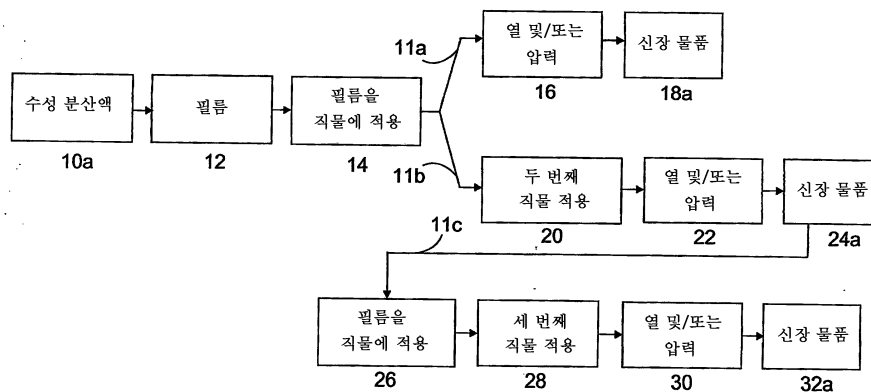
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 무용매 폴리우레탄 수성 분산액 및 그로부터 형태화된 물품

(57) 요약

접힌 가장자리 배열에서 직물에 신장 요소를 부착하는데 접착제가 사용되는, 접착제, 신장 요소 및 기질을 포함하는 물품. 상기 접착제는 폴리우레탄 수성 분산액으로부터 제조된 테이프일 수 있고, 상기 신장 요소는 스판덱스 섬유일 수 있다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

11/253,927 2005년10월19일 미국(US)

11/300,229 2005년12월13일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 600 내지 3,500의 수평균 분자량을 갖는 적어도 1종의 폴리에테르, 폴리에스테르, 또는 폴리카보네이트 폴리올;
- b) 4,4'- 및 2,4'-메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트) (MDI) 이성체의, 65:35 내지 35:65 범위의 4,4'-MDI 대 2,4'-MDI 이성체 비를 갖는 혼합물; 및
- c) (i) 성분 b)의 MDI 이성체의 혼합물과 반응할 수 있는 히드록시 기, 및 (ii) 중화 시 염을 형성할 수 있는 적어도 하나의 카르복실산 기를 갖는 적어도 1종의 디올 화합물(여기에서 적어도 하나의 카르복실산 기는 성분 b)의 MDI 이성체의 혼합물과 반응할 수 없음)을 포함하고;

성분 a)의 적어도 1종의 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리카보네이트 폴리올이 1400 내지 2400의 수평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜이며, 무용매인, 폴리우레탄 수성 분산액에서 사용하기 위한 예비중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 4,4'-MDI 대 2,4'-MDI 이성체의 비가 55:45 내지 45:55의 범위인 예비중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 낙하구 방법에 의해 40℃에서 측정된 500 내지 4,500 포아즈의 벌크 점도를 갖는 예비중합체.

청구항 4

- a) 600 내지 3,500의 수평균 분자량을 갖는 적어도 1종의 폴리에테르, 폴리에스테르, 또는 폴리카보네이트 폴리올;
- b) 4,4'- 및 2,4'-메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트)(MDI) 이성체의, 65:35 내지 35:65 범위의 4,4'-MDI 대 2,4'-MDI 이성체 비를 갖는 혼합물;
- c) (i) 성분 b)의 MDI 이성체의 혼합물과 반응할 수 있는 히드록시 기 및 (ii) 중화 시 염을 형성할 수 있는 적어도 하나의 카르복실산 기를 포함하는 적어도 1종의 디올 화합물(여기에서 적어도 하나의 카르복실산 기는 성분 b)의 MDI 이성체의 혼합물과 반응할 수 없음)

을 포함하는 예비중합체를 포함하고;

- d) 상기 적어도 1종의 디올 화합물과 이온성 염을 형성하기 위한 적어도 1종의 중화제;
- e) 이소시아네이트 기에 대한 보호제(blocking agent)로서 적어도 1종의 단일작용성 디알킬 아민 화합물; 적어도 1종의 표면활성제; 적어도 1종의 발포억제제; 적어도 1종의 레올로지 조절제;
- f) 적어도 1종의 디아민 사슬 연장 성분, 및
- g) 중합체 1몰 당 적어도 3 개 이상의 1차 및/또는 2차 아미노 기를 갖는, 500을 초과하는 분자량을 갖는 적어도 1종의 중합체성 성분을 더 포함하는 무용매의 계이머,
- 벌크 점도가 40℃에서 낙하구 방법으로 측정할 때 500 내지 30,000 센티포아즈인 폴리우레탄 수성 분산액.

청구항 5

무용매인 폴리우레탄 수성 분산액으로부터 유래된 형태화된, 성형된 물품을 포함하는 물품을 포함하는 의류.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 브래지어인 의류.

청구항 7

무용매인 폴리우레탄 수성 분산액으로부터 유래된 적어도 하나의 형태화된 물품, 및 상기 형태화된 물품이 적용되는 기질을 포함하는, 성형된 것인 물품을 포함하는 의류.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 브래지어인 의류.

청구항 9

무용매인 폴리우레탄 수성 분산액으로 피복된 기질을 포함하는, 성형된 것인 물품을 포함하는 의류.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 브래지어인 의류.

청구항 11

무용매인 폴리우레탄 수성 분산액으로부터 유래된, 0.5 mil 내지 25 mil의 두께를 갖는 형태화된 물품.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 1 내지 6 mil의 두께를 갖는 형태화된 물품.

청구항 13

무용매인 폴리우레탄 수성 분산액으로 피복된 기질을 포함하며, 무용매인 폴리우레탄 수성 분산액 피복이 12.7 g/m^2 내지 635 g/m^2 의 기본 중량을 갖는 물품.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 무용매인 폴리우레탄 수성 분산액 피복이 25.4 g/m^2 내지 152.4 g/m^2 의 기본 중량을 갖는 물품.

청구항 15

접착제를 사용하여 신장 요소를 기질에 접힌 가장자리 배열로 부착시킨, 접착제, 신장 요소 및 기질을 포함하며, 신장 요소가 고무인 물품.

청구항 16

접착제를 사용하여 신장 요소를 기질에 접힌 가장자리 배열로 부착시킨, 접착제, 신장 요소 및 기질을 포함하며, 신장 요소가 탄성의 조각인 물품.

청구항 17

무용매인 폴리우레탄 수성 분산액으로부터 유래된 형태화된, 고정 백분율(%)이 0 내지 3%인 물품.

청구항 18

접착제를 사용하여 신장 요소를 기질에 접힌 가장자리 배열로 부착시킨, 접착제, 신장 요소 및 기질을 포함하며, 접착제가 테이프인 물품

청구항 19

접착제를 사용하여 신장 요소를 기질에 접힌 가장자리 배열로 부착시킨, 접착제, 신장 요소 및 기질을

포함하며, 접착제가 폴리우레탄 수성 분산액인 물품.

청구항 20

무용매인 폴리우레탄 수성 분산액으로부터 유래된 형태화된, 고정 백분율(%)이 0 내지 5%인 물품.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원의 상호-인용

[0002] 본 출원은 현재 계류 중인 2005년 10월 19일 출원된 미국 출원 일련 번호 11/253927 호, 2005년 2월 11일 출원된 11/056067 호, 및 2005년 12월 13일 출원된 11/300229 호의 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 신규의 폴리우레탄 수성 분산액 및 그로부터 제조된 형태화된 물품에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 보호된 이소시아네이트 말단 기를 갖는 완전히 형성된 폴리우레탄우레아를 포함하는, 무용매의 안정한 분산액에 관한 것이다. 상기 분산액은 예비중합체 혼합 공정에 의해 형성될 수 있다. 본 발명은 또한, 기질에 결합, 적층 및 접착되기 위해 열 및/또는 압력 활성화될 수 있는, 상기 수성 분산액으로부터 형성된 형태화된 물품 및 피복된 물품에 관한 것이다. 상기 형태화된 물품은 결합, 적층 또는 접착 후에도 굴곡성 및 엘라스토머성을 유지할 수 있다.

배경 기술

[0004] 폴리우레탄(폴리우레탄우레아를 포함)은 직물을 포함하는 각종 기질을 위한 접착제로 사용될 수 있다. 전형적으로, 상기 폴리우레탄은 완전히 형성된 비-반응성 중합체 또는 반응성 이소시아네이트-말단 예비중합체이다. 그러한 반응성 폴리우레탄 접착제는 종종 적절한 결합 강도를 발현하기 위해 긴 경화 시간을 필요로 하며, 이는 제조 공정에서 불리할 수 있다. 뿐만 아니라, 폴리우레탄의 이소시아네이트 기는 습기에 민감한 것으로 알려져 있고, 이는 저장 안정성을 제한하며 그러한 폴리우레탄을 포함하는 제품의 보관 수명을 감소시킨다.

[0005] 전형적으로, 완전히 형성될 경우, 상기 중합체는 용매(용매 기재)에 용해되거나, 물에 분산되거나(수성 기재), 열가소성 고체 물질(고온 용융)로서 가공된다. 특히, 용매-기재된 접착제는 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 유해한 공기 오염물(HAP) 방출을 줄이는 것을 목적으로 하는 점점 더 엄격해지는 건강 및 환경 규제에 직면한다. 따라서, 종래의 용매-기재 제품에 대한 대체물이 필요하다.

[0006] 환경적으로 안전하고 필름으로 쉽게 적용됨에도 불구하고, 고온-용융 접착제는 일반적으로 반복된 신장 주기에 처할 경우 높은 고정 및 조악한 회복율을 갖는다. 그러므로, 개선이 요구된다.

[0007] 이러한 단점을 극복하기 위해 수성 기재의 폴리우레탄 접착제를 개발하고자 다양한 시도가 이루어졌다.

[0008] 미국 특허 제 5,270,433 호는 "(a) 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 폴리올 혼합물, (b) α, α, α1, α1-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트(TMXDI)를 포함하는 다작용성 이소시아네이트의 혼합물, (c) 수용액에서 염 형성이 가능한 작용성 성분, 및 (d) 선택적으로 사슬-연장제의 반응 혼합물을 함유하는 실질적으로 투명한 무용매의 1-성분 폴리우레탄 수성 분산액을 포함하는 접착제 조성물"을 개시한다. 상기 조성물로부터의 접착 필름은 비대칭 구조 및 이소시아네이트 기의 TMXDI에 대한 입체 장애에서 볼 때 낮은 회복 능력 및 조악한 내열성을 가지므로, 중합체의 경질 부분에서 강력한 사슬간 우레아 수소 결합의 형성을 저지한다.

[0009] 미국 특허 출원 공보 2004/0014880 A1은 우수한 피복적성, 접착 강도 및 내열성을 갖는 것으로 언급된 습윤 및 건조 적층에서 접착제 결합을 위한 폴리우레탄 수성 분산액을 개시한다. 상기 분산액은 실질적인 양의 유기 용매 - 메틸 에틸 케톤(MEK)을 함유한다.

[0010] 미국 특허 출원 공보 2003/0220463 A1은 N-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 유기 용매를 함유하지 않는 폴리우레탄 분산액의 제조 방법을 개시한다. 그러나, 상기 조성물은, 메틸렌 비스(4-페닐이소시아네이트)(4,4'-MDI)와 같이 낮은 유리 디이소시아네이트 화합물을 갖는 예비중합체에 국한된다. 낮은 유리 디이소시아네이트를 갖는 그러한 예비중합체의 제조 방법은 복잡하다 (미국 특허 제 5,703,193 호에 개시된 것과 같이). 상기 공정은 또한 상기 유리 디이소시아네이트의 짧은 경로 증류를 필요로 하며, 따라서 폴리우레탄 분산액 제조용 예비중합체를 제조함에 있어서 비경제적이다.

[0011] 미국 특허 제 4,387,181 호는 카르복실기-함유 옥심-보호된, 이소시아네이트-말단을 가진 예비중합체 및 폴리아

민의 반응에 의해 제조된, N-메틸피롤리돈(NMP) 용매를 함유하는 안정한 폴리우레탄 수성 분산액을 개시한다. 상기 예비중합체는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI) 또는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 등의 방향족 디이소시아네이트와 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올 및 디히드록시 알칸산의 반응에 의해 제조된다. 상기 옥심-보호된 이소시아네이트 기는 60 내지 80℃에서 6 내지 18 시간 이내에 폴리아민과 반응할 수 있다. 상기 분산액은 보관에 안정하고, 그 분산액으로부터 형성된 필름은 양호한 인장 성질을 갖는다. 그러나, 상기 분산액은 여전히 유기 용매가 존재하며, 요구되는 보다 긴 경화 시간은 실제로 직물 결합 및 적층에 부적합하다.

[0012] 미국 특허 제 5,563,208 호는 60 내지 400의 분자량 범위 내에서 보호된 이소시아네이트 기 및 폴리아민을, 1:0.9 내지 1:1.5의 보호된 이소시아네이트 기 대 1차 및/또는 2차 아미노 기의 몰비로 갖는 우레탄 예비중합체를 포함하는, 실질적으로 무용매인 폴리우레탄 수성 분산액을 제조하는 아세톤 공정을 기재한다. 상기 분산액은 실온에서 보관이 안정하고, 피복 중 내열성 결합제를 부여한다. 이는 긴 경화 시간(30 분에 이르는)을 필요로 하고, 이것은 여전히 직물 결합 및 접착에 적합하지 않다. 또한, 상기 아세톤 공정은 분산액으로부터 아세톤을 제거하기 위해 추가의 증류 공정을 필요로 하며, 이는 상기 공정을 비경제적으로 만든다.

[0013] 미국 특허 제 6,586,523 호는 부분적으로 보호되고 부분적으로 연장된 이소시아네이트 기를 갖는 예비중합체, 및 1차 또는 2차 아미노 및/또는 히드록실 기를 갖는 32 내지 500의 분자량을 갖는 과량의 다작용성 화합물을 포함하는, 사이징제용 자가-가교 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 아세톤 공정을 기재한다. 상기 분산액 조성물은 경화 시간을 어느 정도 감소시키지만, 아세톤을 제거하기 위한 추가의 증류 단계가 요구되므로 여전히 단점을 갖는다.

[0014] 미국 특허 제 6,555,613 호는 800 내지 14,000의 수평균 분자량(Mn), 0.0 내지 3.0 mol/kg의 분지화도, 및 몰당 2.0 내지 6.0의 이소시아네이트 작용성을 갖는 반응성 폴리우레탄의 무용매 수성 분산액을 기재한다. 상기 폴리우레탄은 낮은 분자량 폴리올 및 중합체 사슬에 도입된 중화 후 음이온-형성 단위를 가지며, 가교를 위해 더 반응할 수 있는 보호된 이소시아네이트 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조된다. 상기 분산액의 결과는 경질의, 광택있고 탄성인 피복 재료이지만, 상기 피복 재료는 신장 직물과 함께 사용되기 위한 접착체에 요구되는 엘라스토머 성질 및 신장/회복 성질을 갖지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 즉, 종래 기술의 단점의 하나 이상을 극복하는 개선된 폴리우레탄 수성 분산액을 제공하는 것이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0016] **발명의 요약**

[0017] 첫 번째 국면에서, 본 발명은

[0018] 약 600 내지 약 3,500의 수평균 분자량을 갖는 적어도 1종의 폴리에테르(코폴리에테르 포함), 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 폴리올 성분, 예를 들면 약 1,400 내지 약 2,400의 수평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜;

[0019] 4,4'- 및 2,4'-메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트)(MDI) 이성체의, 약 65:35 내지 약 35:65의 4,4'-MDI 대 2,4'-MDI 이성체 비를 갖는 혼합물인 폴리이소시아네이트; 및

[0020] (i) 성분 b)의 MDI 이성체의 혼합물과 반응할 수 있는 히드록시 기 및 (ii) 중화 시 염을 형성할 수 있는 적어도 하나의 카르복실산 기를 갖는 적어도 1종의 디올 화합물(여기에서 적어도 하나의 카르복실산 기는 성분 b)의 MDI 이성체의 혼합물과 반응할 수 없음)을 포함하는 폴리우레탄 수성 분산액에 사용하기 위한 예비중합체를 포함할 수 있다.

[0021] 또 다른 국면에서 본 발명은, 예비중합체가

[0022] a) 약 600 내지 약 3,500의 수평균 분자량을 갖는 적어도 1종의 폴리에테르(코폴리에테르 포함), 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 폴리올 성분, 바람직하게는 약 600 내지 약 3,500의 수평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜;

- [0023] b) 4,4'- 및 2,4'-메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트)(MDI) 이성체의, 약 65:35 내지 약 35:65의 4,4'-MDI 대 2,4'-MDI 이성체 비를 갖는 혼합물인 폴리이소시아네이트; 및
- [0024] c) (i) 성분 b)의 MDI 이성체의 혼합물과 반응할 수 있는 히드록시 기 및 (ii) 중화 시 염을 형성할 수 있는 적어도 하나의 카르복실산 기를 갖는 적어도 1종의 디올 화합물(여기에서 적어도 하나의 카르복실산 기는 성분 b)의 MDI 이성체의 혼합물과 반응할 수 없음)을 실질적으로 무용매 계에서 배합하는 것을 포함하는, 폴리우레탄 수성 분산액에 사용하기 위한 상기 성분 a), b) 및 c)를 포함하는 예비중합체의 제조 방법을 포함할 수 있다.
- [0025] 또 다른 국면에서, 본 발명은
- [0026] 상기 성분 a), b) 및 c)를 포함하는 예비중합체를 포함하며;
- [0027] 성분 c)와 이온성 염을 형성하기 위한 적어도 1종의 중화제;
- [0028] 이소시아네이트 기에 대한 보호제로서 적어도 1종의 단일작용성 디알킬 아민 화합물;
- [0029] 선택적으로, 적어도 1종의 디아민 사슬 연장 성분; 및
- [0030] 선택적으로, 중합체 1몰 당 적어도 3 개 또는 그 이상의 1차 및/또는 2차 아미노 기를 갖는, 약 500을 초과하는 분자량을 갖는 적어도 1종의 중합체성 성분을 더 포함하는 실질적으로 무용매 계인 폴리우레탄 수성 분산액을 포함할 수 있다.
- [0031] 또 다른 국면에서 본 발명은
- [0032] 상기 예비중합체를 수성 매질에 분산시키는 것을 포함하며, 상기 적어도 1종의 중화제가 상기 수성 매질에 상기 예비중합체를 분산시키기 이전에 상기 예비중합체 또는 수성 매질에 첨가되고, 상기 수성 매질에 상기 예비중합체를 분산시키는 도중 또는 그 후에 적어도 1종의 보호제가 상기 수성 매질에 첨가되는,
- [0033] 예비중합체를 포함하며,
- [0034] 성분 c)와 이온성 염을 형성하기 위한 적어도 1종의 중화제; 및
- [0035] 이소시아네이트 기에 대한 보호제로서 적어도 1종의 단일작용성 디알킬 아민 화합물을 더 포함하는 실질적으로 무용매의 계인 폴리우레탄 수성 분산액의 제조 방법을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 수성 분산액이 이형지 위에 피복되어 형태화된 물품으로 전환될 경우, 상기 디알킬아민 성분 e)은 (i) 상기 보호된 이소시아네이트 기가 피복 및 건조 공정, 뿐만 아니라 주위의 보관 조건에 실질적으로 안정함과 동시에 (ii) 상기 보호된 이소시아네이트 기를 함유하는 접착제 필름이 직물 결합 및 적층에 대하여 열 및/또는 압력 활성화될 수 있도록 선택된다.
- [0037] 본 발명은 또 다른 국면에서 실질적으로 무용매인 폴리우레탄 수성 분산액으로부터 유래된 형태화된 물품을 포함할 수 있다. 본 발명은 또한 상기 형태화된 물품을 포함하는 의류를 포함할 수 있다. 본 발명은 또한 적어도 하나의 형태화된 물품 및 상기 형태화된 물품이 적용되는 기질을 포함하는 물품을 포함할 수 있다. 본 발명은 또한 물품이 상기 수성 분산액으로 피복된 기질을 포함하는 물품을 포함한다. 본 발명은 형태화된 물품을 포함하는 성형된 물품을 포함한다. 본 발명은 상기 폴리우레탄 수성 분산액으로 피복된 기질을 포함하는 성형된 물품을 포함한다. 본 발명은 또한 상기 언급된 물품으로부터 제조된 의류를 포함한다.
- [0038] 또 다른 국면에서 본 발명은 형태화된 물품 및 기질이 부착되어 라미네이트를 형성함으로써 상기 탄성 라미네이트의 마찰 계수가 기질만의 마찰 계수보다 큰, 형태화된 물품과 기질을 포함하는 물품을 포함할 수 있다. 본 발명의 또 다른 국면은 형태화된 물품의 탄성율이 상기 물품의 길이, 아니면 폭을 따라서 변하는, 형태화된 물품과 기질을 포함하는 물품이다.
- [0039] 본 발명은 또한 다음의 성질을 가질 수 있는 형태화된 물품을 더 포함할 수 있다: 약 0 내지 10%, 예를 들면 약 0 내지 5%, 전형적으로 약 0 내지 약 3%의 신장 후 고정, 약 400 내지 약 800%의 신장율, 및 약 0.5 내지 약 3 Mpa의 인성(tenacity). 본 발명은 또한 다음의 성질을 가질 수 있는 물품 및 기질로부터 제조된 라미네이트를 더 포함할 수 있다: 적어도 50%의 강도가 세척 전의 강도로부터 유지되는 50 회 세척 후 박리 강도, 적어도 약 0 내지 약 0.5 cfm의 공기 투과율, 및 24 시간에 걸쳐 적어도 약 0 내지 약 300 g/m²의 수증기 투과율.

발명의 효과

- [0040] 하나의 구현예에서, 본 발명은 통상의 기술에 의해 기질에 피복, 결합 및 적층을 위한 접착성 물질로서 직접 처리 및 적용될 수 있는 (즉, 임의의 추가 접착성 물질을 필요로 하지 않고), 신규의 무용매인, 안정한 폴리우레탄 수성 분산액을 제공할 수 있다. 본 발명의 범위에 해당하는 폴리우레탄 수성 분산액은 실질적으로 휘발성 유기 물질의 방출이 없이; 제조 시 허용가능한 경화 시간; 및 마무리된 제품 및 실제 응용에 있어서 양호한 접착 강도, 내열성 및 신장/회복 성질을 가질 수 있다.
- [0041] 추가의 구현예에서, 본 발명은 이형지 상에 피복될 수 있는 접착성이거나 그렇지 않은 형태화된 물품을 제공하며, 그럼으로써 본 발명의 수성 분산액은 직물을 포함하는 기질에 대한 결합 및 적층을 위해 사용될 수 있다. 상기 접착은 기질 및 상기 접착성 필름 위에 1 분 미만, 예를 들면 약 15 초 내지 약 60 초의 체류 시간 동안 열 및/또는 압력을 적용함으로써 활성화될 수 있다. 이렇게 결합된 물품은 양호한 신장/회복 성질을 가지며 통상의 착용 및 세탁 주기에 내구성일 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 본 발명을 하기의 도면을 들어 이하의 상세한 설명에 기재할 것이다.
- 도 1은 퍼마르는 방법을 이용하여 본 발명에 따르는 분산액 또는 필름을 적용하는 데 사용될 수 있는 공정 단계를 보여주는 순서도이고;
- 도 2는 침지 방법을 이용하여 본 발명에 따르는 분산액 또는 필름을 적용하는 데 사용될 수 있는 공정 단계를 보여주는 순서도이며;
- 도 3은 도장 또는 분무 방법을 이용하여 본 발명에 따르는 분산액 또는 필름을 적용하는 데 사용될 수 있는 공정 단계를 보여주는 순서도이고;
- 도 4는 편평한 베드 적층 기계를 이용하여 적층된 물품을 형성하는 방법의 개략도이며;
- 도 5는 퍼마르는 방법을 이용하여 기질 상에 본 발명에 따르는 분산액 또는 필름의 적용을 보여주는 단면도이고;
- 도 6은 침지 방법을 이용하여 기질 상에 본 발명에 따르는 분산액 또는 필름의 적용을 보여주는 단면도이며;
- 도 7은 도장 또는 분무 방법을 이용하여 기질 상에 본 발명에 따르는 분산액 또는 필름의 적용을 보여주는 단면도이고;
- 도 8은 본 발명에 따라 분산액 또는 필름을 분배하는 데 사용될 수 있는 나이프 블레이드를 도시하며;
- 도 9는 도 8의 나이프 블레이드의 일부의 분해도이고;
- 도 10은 본 발명에 따르는 분산액 또는 형태화된 물품을 도입하는 여성용 브래지어의 정면도이며;
- 도 11은 브래지어 컵을 나타내는 도 10의 선 11-11을 따라 자른 단면도이고;
- 도 12는 상기 브래지어 컵 및 상기 컵을 둘러싸는 주변 영역에서의 필름 계면을 나타내는 도 11로부터 취한 부분 분해도이며;
- 도 13은 본 발명에 따르는 분산액 또는 형태화된 물품을 도입한 여성 팬티의 정면도이고;
- 도 14는 본 발명의 하나의 구현예에 따르는 신장 물품을 제조하는 데 사용될 수 있는 공정 단계를 나타내는 순서도이며;
- 도 15는 본 발명의 하나의 구현예에 따르는 신장 물품을 제조하는 데 사용될 수 있는 공정 단계를 나타내는 순서도이고;
- 도 16은 본 발명의 하나의 구현예에 따르는 접착제 및 신장 요소를 이용하여 둘러싸인 기질 직물을 나타내는 단면도이며;
- 도 17은 본 발명의 하나의 구현예에 따르는 접착성 테이프 및 추가의 접착제와 조합된 기질 직물을 나타내는 상면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 본 발명의 범위에 해당하는 폴리우레탄 수성 분산액은 그 또한 본 발명의 하나의 국면을 형성하는 특성의 우레탄 예비중합체로부터 제공된다.
- [0044] 우레탄 예비중합체, 또는 캡핑된 글리콜은, 상기 예비중합체가 물에 분산되고 사슬-연장되기 이전, 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 중화 시 염-형성할 수 있는 화합물의 반응 생성물로 일반적으로 개념화될 수 있다. 상기 예비중합체는 전형적으로, 용매의 존재 또는 부재 하에 하나 이상의 단계로 제조될 수 있다. 예비중합체가 분산액에 잔류할 휘발성이 적은 용매(예, MEK 또는 NMP)에 용해되는지; 나중에 제거될 수 있는 아세톤 등의 휘발성 용매에 용해되는지; 또는 임의의 용매 없이 물에 분산되는지 여부에 따라, 상기 분산 공정은 실제로 용매 공정, 아세톤 공정, 또는 예비중합체 혼합 공정으로 분류될 수 있다. 상기 예비중합체 혼합 공정이 환경적 및 경제적 이점을 가지므로, 본 발명에서 무용매 수성 분산액을 제조하기 위한 기본 공정으로서 바람직하다.
- [0045] 상기 예비중합체 혼합 공정에서, 상기 예비중합체의 점도는 용매에 의해 희석하지 않고, 물에서 이송 및 분산되도록 적절하게 충분히 낮은 것이 중요하다. 본 발명은 하나의 구현예에서, 이러한 점도 요건에 부합하며 예비중합체 또는 분산액 중에 임의의 유기 용매를 갖지 않는, 그러한 예비중합체로부터 유래된 폴리우레탄 분산액에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 상기 예비중합체는 폴리올 a), 디이소시아네이트 b) 및 디올 화합물 c)의 반응 생성물이다.
- [0046] 하나의 구현예에서, 본 발명은 통상의 기술에 의해 기질에 피복, 결합 및 적층을 위한 접착성 물질로서 직접 처리 및 적용될 수 있는 (즉, 임의의 추가 접착성 물질을 필요로 하지 않고), 신규의 무용매인, 안정한 폴리우레탄 수성 분산액을 제공할 수 있다. 본 발명의 범위에 해당하는 폴리우레탄 수성 분산액은 실질적으로 휘발성 유기 물질의 방출이 없이; 제조 시 허용가능한 경화 시간; 및 마무리된 제품 및 실제 응용에 있어서 양호한 접착 강도, 내열성 및 신장/회복 성질을 가질 수 있다.
- [0047] 추가의 구현예에서, 본 발명은 이형지 상에 피복될 수 있는 접착성이거나 그렇지 않은 형태화된 물품을 제공하며, 그럼으로써 본 발명의 수성 분산액은 직물을 포함하는 기질에 대한 결합 및 적층을 위해 사용될 수 있다. 상기 접착은 기질 및 상기 접착성 필름 위에 1 분 미만, 예를 들면 약 15 초 내지 약 60 초의 체류 시간 동안 열 및/또는 압력을 적용함으로써 활성화될 수 있다. 이렇게 결합된 물품은 양호한 신장/회복 성질을 가지며 통상의 착용 및 세탁 주기에 내구성일 것으로 기대된다.
- [0048] 여기에 사용되는 "분산액"이라는 용어는 분산 상은 미분된 입자로 이루어지고, 연속 상은 액체, 고체 또는 기체일 수 있는 계를 의미한다.
- [0049] 여기에서 사용되는 "폴리우레탄 수성 분산액"이라는 용어는 탈이온수를 포함하여 물 등의 수성 매질에 분산된 적어도 1종의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄 우레아 중합체 또는 예비중합체(여기에 기재된 폴리우레탄 예비중합체 등)를 함유하는 조성물을 의미한다. 상기 용어는 예를 들면 형태화된 물품의 형성에서 건조된 상기 조성물에도 관계된다.
- [0050] 여기에서 사용되는 "용매"라는 용어는 달리 명시되지 않는 한, 휘발성 유기 용매(아세톤 등) 및 어느 정도 덜 휘발성인 유기 용매(MEK 또는 NMP 등)를 포함하는 유기 용매를 포함하는 비-수성 매질을 의미한다.
- [0051] 여기에서 사용되는 "무용매" 또는 "무용매 계"라는 용어는 분산된 성분의 대부분이 용매에 용해 또는 분산되지 않은 조성물 또는 분산액을 의미한다.
- [0052] 여기에서 사용되는 형태화된 물품이라는 용어는 예를 들면 필름, 테이프, 도트, 웹, 스트라이프, 비드 및 발포체를 포함하는 다수의 물품의 하나를 의미할 수 있다. 필름은 임의 형태의 시트 재료를 의미할 수 있다. 테이프는 좁은 조각 형태의 필름을 의미할 수 있다. 필름은 테이프의 형태일 수 있다. 여기에서 사용되는 "형태화된 물품"이라는 용어는 접착을 위해서 및/또는 강성의 또는 탄성 물품을 형성하기 위해 사용될 수 있는, 기질 또는 이형지에 직접 적용될 수 있는 폴리우레탄 수성 분산액(여기에 기재된 폴리우레탄 예비중합체를 함유하는 폴리우레탄 수성 분산액과 같은)을 포함하는 층을 의미한다.
- [0053] 여기에서 사용되는 "물품"이라는 용어는, 분산액 또는 형태화된 물품 및 기질을 포함하는 물품, 예를 들면 여기에 기재된 분산액 또는 형태화된 물품의 적용으로 인하여, 부분적으로, 적어도 하나의 탄성 성질을 갖거나 갖지 않을 수 있는 직물을 의미한다.
- [0054] 여기에서 사용되는 직물이라는 용어는 편직된, 직조 또는 부직 재료를 의미한다. 편직물은 편평한 편직, 환편

직, 경편직, 좁은 고무줄, 및 레이스일 수 있다. 편직물은 예를 들면 새틴, 능직, 평직, 옥스포드직, 바스켓직 및 좁은 고무줄과 같은 임의의 구성을 가질 수 있다. 부직 재료는 펠트블로운, 스펀 본드, 습식-레이드, 카드 식 섬유-기재된 스테이플 웹 등일 수 있다.

[0055] 여기에서 사용되는 "기질"이라는 용어는, 거기에 형태화된 물품이 부착되거나 폴리우레탄 수성 분산액이 적용될 수 있는 임의의 재료를 의미한다. 기질은 섬유와 같이 실질적으로 1차원이거나, 편평한 시트와 같이 2차원이거나, 3차원 물품 또는 울퉁불퉁한 시트일 수 있다. 편평한 시트는 예를 들면 직물, 종이, 솜털로 된 물품 및 웹을 포함할 수 있다. 예를 들면 3차원 물품은 가죽 및 발포체를 포함할 수 있다. 다른 기질은 목재, 종이, 플라스틱, 금속, 및 콘크리트, 아스팔트, 채육판 바닥 및 플라스틱 칩과 같은 복합재를 포함할 수 있다.

[0056] 여기에 사용되는 "경질 안"이라는 용어는 실질적으로 비-탄성인 안을 의미한다.

[0057] 여기에 사용되는 "성형된" 물품이라는 용어는 물품 또는 형태화된 물품의 형태가 열 및/또는 압력의 적용에 반응하여 변하게 되는 공정을 의미한다.

[0058] 여기에서 사용되는 "~로 부터 유래된"이라는 용어는 또 다른 물체로부터 물질을 형성하는 것을 의미한다. 예를 들면, 형태화된 물품은 건조될 수 있는 분산액으로부터 유래될 수 있다.

[0059] 여기에서 사용되는 탄성율이라는 용어는 단위 선밀도 또는 면적 당 힘으로 환산된 물품 상에서의 응력 비를 의미한다.

[0060] 본 발명에 따르는 우레탄 예비중합체를 제조하기 위한 출발 물질로 적합한 폴리올 성분 a)는 약 600 내지 약 3,500의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테르 글리콜, 폴리카보네이트 글리콜 및 폴리에스테르 글리콜이다.

[0061] 사용될 수 있는 폴리에테르 폴리올의 예는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 트리메틸렌 옥시드, 테트라히드로푸란 및 3-메틸테트라히드로푸란의 개환 중합 및/또는 공중합으로부터, 또는 다가 알코올, 바람직하게는 각 분자 당 12 개 미만의 탄소 원자를 갖는, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 및 1,12-도데칸디올 등의 디올 또는 디올 혼합물의 중중합으로부터 수득된, 2 개 이상의 히드록시 기를 갖는 글리콜을 포함한다. 직쇄의 2작용성 폴리에테르 폴리올이 바람직하고, 작용성 2를 갖는 테라탄(Terathane^(R)) 1800 (Invista)과 같은 약 1,700 내지 약 2,100의 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜이 본 발명에 특히 바람직하다.

[0062] 사용될 수 있는 폴리에스테르 폴리올의 예는 지방족 폴리카르복실산 및 폴리올의 중중합에 의해 생성된 2 개 이상의 히드록시 기를 갖는 에스테르 글리콜, 또는 각 분자에 12 개 이하의 탄소 원자를 갖는 낮은 분자량을 갖는 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 폴리카르복실산의 예는 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸디카르복실산 및 도데칸디카르복실산이다. 상기 폴리에스테르 폴리올을 제조하기 위해 적합한 폴리올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 및 1,12-도데칸디올이다. 약 5°C 내지 약 50°C의 용융 온도를 갖는 직쇄의 2작용성 폴리에스테르 폴리올이 바람직하다.

[0063] 사용될 수 있는 폴리카보네이트 폴리올의 예는 각 분자 내 12 개 이하의 탄소 원자를 갖는 저 분자량의, 포스젠, 클로로포름산 에스테르, 디알킬 카보네이트 또는 디알릴 카보네이트 및 지방족 폴리올, 또는 그 혼합물의 중중합에 의해 제조된, 2 개 이상의 히드록시 기를 갖는 카보네이트 글리콜을 포함한다. 상기 폴리카보네이트 폴리올을 제조하기 적합한 폴리올의 예는 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 및 1,12-도데칸디올이다. 약 5°C 내지 약 50°C의 용융 온도를 갖는 직쇄의 2작용성 폴리카보네이트 폴리올이 바람직하다.

[0064] 본 발명에 따라 우레탄 예비중합체를 제조하기 위한 또 하나의 출발 물질로 적합한 폴리이소시아네이트 성분 b)는 4,4'-메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트) 및 2,4'-메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트)를 약 65:35 내지 약 35:65 사이의 범위, 바람직하게는 약 55:45 내지 약 45:55의 범위, 더욱 바람직하게는 약 50:50의 4,4'-MDI 대 2,4'-MDI 이성체 비 범위로 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)의 이성체 혼합물일 수 있다. 적합한 폴리이소시아네이트 성분의 예는 몬두르(Mondur^(R)) ML (Bayer), 루프라네이트(Lupranate^(R)) MI (BASF) 및 이소

네이트(Isonate^(R)) 50 O,P'(Dow Chemical)를 포함한다.

[0065] 본 발명에 따라 우레탄 예비중합체를 제조하기 위한 또 다른 출발 물질로 적합한 디올 화합물 c)는 (i) 폴리이소시아네이트 b)와 반응할 수 있는 2 개의 히드록시 기; 및 (ii) 중화 시 염을 형성할 수 있고 상기 폴리이소시아네이트 b)와 반응할 수 없는 적어도 하나의 카르복실산 기를 갖는 적어도 1종의 디올 화합물을 포함한다. 카르복실산 기를 갖는 디올 화합물 c)의 전형적인 예는 2,2-디메틸올프로피온산(DMPA), 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올발레르산, 및 카파(CAPA^(R)) HC 1060 (Solvay)과 같은 DMPA 개시된 카프로락톤을 포함한다. DMPA가 본 발명에서 바람직하다.

[0066] 상기 예비중합체는 출발 물질 a), b) 및 c)를 일 단계로 모두 혼합하고, 모든 히드록시 기가 실질적으로 소비되고 이소시아네이트 기의 원하는 %NCO가 수득될 때까지 적절한 시간 동안 약 50℃ 내지 약 100℃의 온도에서 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 그렇지 않으면, 상기 예비중합체는 먼저 출발 물질 a)를 과량의 b)와 반응시킨 다음, 예비중합체의 최종적인 원하는 %NCO가 수득될 때까지 성분 c)와 반응시킴으로써 두 단계로 제조될 수 있다. 예를 들면, %NCO는 약 1.3 내지 약 6.5, 예를 들면 약 1.8 내지 약 2.6의 범위일 수 있다. 실질적으로, 상기 반응 이전, 도중 또는 이후에 유기 용매가 상기 출발 물질에 첨가되거나 그와 혼합되지 않는다. 선택적으로 상기 예비중합체 형성을 촉진하기 위해 촉매가 사용될 수 있다.

[0067] 본 발명의 구현예에서, 상기 예비중합체는 한데 조합되고, 예비중합체의 총 중량을 기준으로 다음 범위의 중량 백분율로 제공되는 성분 a), b) 및 c)를 포함한다:

[0068] 약 34% 내지 약 89%의 성분 a);

[0069] 약 59% 내지 약 10%의 성분 b); 및

[0070] 약 7.0% 내지 약 1.0%의 성분 c).

[0071] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 예비중합체는 성분 a)로 테라탄^(R) 1800 폴리에테르 글리콜, 성분 b)로 몬두르^(R) ML 디이소시아네이트, 및 성분 c)로 2,2-디메틸올프로피온산(DMPA)을 포함한다. 상기 구현예에서, 이들 성분은 예를 들면, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로 다음 범위의 중량 백분율로 존재할 수 있다:

[0072] a) 테라탄^(R) 1800 폴리에테르 글리콜: 약 61% 내지 약 80%;

[0073] b) 몬두르^(R) ML 디이소시아네이트: 약 35% 내지 약 18%; 및

[0074] c) 2,2-디메틸올프로피온산(DMPA): 약 4.0% 내지 약 2.0%.

[0075] 성분 a), b) 및 c)로부터 제조된 예비중합체는 40℃에서 낙하구 방법으로 측정된 약 6,000 포아즈 미만, 예를 들면 약 4,500 포아즈 미만의 벌크 점도(임의의 용매 부재 하에)를 가져야 한다. 상기 중합체 사슬을 따라 카르복실 산기를 함유하는 상기 예비중합체는, 상기 산과 이온성 염을 형성하기 위한 적어도 1종의 중화제 d); 적어도 1종의 표면활성제 (이온성 및/또는 비이온성 분산제 또는 계면활성제); 및 선택적으로, 적어도 1종의 디아민 사슬 연장 성분 f)를 포함하는 탈이온수 매질 내에 고속 분산기를 이용하여 분산될 수 있다. 그렇지 않으면, 상기 중화제를 상기 예비중합체와, 수성 매질 내로 분산 이전에 혼합할 수 있다. 적어도 1종의 발포억제제 및/또는 소포제 및 바람직하게는 적어도 1종의 레올로지 조절제가, 상기 예비중합체가 분산되기 이전, 도중 또는 이후에 물에 첨가될 수 있다.

[0076] 산 기를 염 기로 변화시키기 위해 적합한 중화제 d)의 예는 3차 아민 (예, 트리에틸아민, N,N-디에틸메틸아민, N-메틸모르핀, N,N-디이소프로필에틸아민 및 트리에탄올아민) 및 알칼리 금속 수산화물(예, 수산화 리튬, 나트륨 및 칼륨)을 포함한다. 1차 및/또는 2차 아민이 산 기를 위한 중화제로서 사용될 수도 있다. 중화도는 일반적으로 산 기의 약 60% 내지 약 140% 사이, 예를 들면, 약 80% 내지 약 120% 범위이다.

[0077] 적합한 디아민 사슬 연장제 f)의 예는 1,2-에틸렌디아민, 1,4-부탄디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,2-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1,2-시클로헥산디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 이소포론 디아민, 2,2-디메틸-1,3-프로판디아민, 메타-테트라메틸크실렌디아민 및 분자량 500 미만의 제파민(Jeffamine^(R))(Texaco)을 포함한다.

[0078] 적합한 표면활성제의 예는 음이온성, 양이온성 또는 비이온성 분산제 또는 계면활성제, 예를 들면 소듐 도데실

설페이트, 소듐 도데실벤젠설포네이트, 에톡실화 노닐페놀 및 라우릴 피리디늄 브로마이드를 포함한다.

[0079] 적합한 발포억제제 또는 소포제 또는 기포 조절제의 예는 애디티브(Additive) 65 및 애디티브 62 (Dow Corning의 제품인 실리콘 기재 첨가제), 폼스타(FoamStar^(R)) I 300 (Cognis의 제품인 무기 오일 기재의, 무실리콘 소포제) 및 서피놀(SurfynolTM) DF 110L(Air Products & Chemicals의 제품인 고분자량 아세틸렌계 글리콜 비이온성 계면활성제)을 포함한다.

[0080] 적합한 레올로지 조절제의 예는 소수성으로-개질된 에톡실레이트 우레탄(HEUR), 소수성으로-개질된 알칼리 팽윤성 에멀션(HASE), 및 소수성으로-개질된 히드록시-에틸 셀룰로오스(HMHEC)를 포함한다.

[0081] 이소시아네이트 기를 위한 보호제로서, 적어도 1종의 단일작용성 디알킬 아민 화합물 e)가, 상기 예비중합체가 분산되는 도중 또는 이후에 수성 매질에 첨가된다. 예를 들면, 상기 보호제는 상기 예비중합체가 분산된 직후 상기 수성 혼합물에 첨가될 수 있다. 선택적으로, 중합체 1몰 당 적어도 3 개 이상의 1차 및/또는 2차 아미도기를 갖는 적어도 1종의 중합체성 성분 g)(MW > 약 500)가, 상기 예비중합체가 분산되고 상기 보호제가 첨가된 후 상기 수성 매질에 첨가된다.

[0082] 적합한 단일-작용성 디알킬아민 보호제 e)의 예는 N,N-디에틸아민, N-에틸-N-프로필아민, N,N-디이소프로필아민, N-t-부틸-N-메틸아민, N-t-부틸-N-벤질아민, N,N-디시클로헥실아민, N-에틸-N-이소프로필아민, N-t-부틸-N-이소프로필아민, N-이소프로필-N-시클로헥실아민, N-에틸-N-시클로헥실아민, N,N-디에탄올아민 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 포함한다. 상기 아민 보호제 대 물에 분산되기 이전 상기 예비중합체의 이소시아네이트 기의 몰비는 일반적으로 약 0.05 내지 약 0.50, 예를 들면 약 0.20 내지 약 0.40의 범위여야 한다. 촉매가 탈보호 반응을 위해 사용될 수 있다.

[0083] 적합한 중합체성 성분 g)의 예는 폴리에틸렌이민, 폴리(비닐아민), 폴리(알릴아민) 및 폴리(아미도아민) 덴드리머를 포함한다.

[0084] 상기 수성 분산액 또는 예비중합체에 선택적으로 포함될 수 있는 여타 첨가제는 산화방지제, 착색제, 안료, 가교제, 상 변화 물질 (즉, Outlast Technologies (Boulder, Colorado)로부터 시판되는 Outlast^(R)), 향균제, 미네랄 (즉, 구리), 마이크로캡슐화된 웰빙 첨가제 (즉, 알로에 베라, 비타민 E 겔, 알로에 베라, 바다 갈조류(sea kelp), 니코틴, 카페인, 향 또는 방향제), 나노입자 (즉, 실리카 또는 탄소), 탄산 칼슘, 난연제, 점착방지 첨가제, 내염소분해성 첨가제, 비타민, 의약, 향료, 전기 전도성 첨가제, 및/또는 염료-보조제 (즉, E. I. DuPont de Nemours (Wilmington, Delaware)로부터 시판되는 Methacrol^(R))를 포함한다. 상기 예비중합체 또는 수성 분산액에 첨가될 수 있는 여타 첨가제는 접착 촉진제, 정전방지제, 천공-방지제, 뭍침방지제(anti-crawling agent), 광학적 증백제, 응집제, 전기전도성 첨가제, 발광 첨가제, 유동 및 레벨링제, 동결-해동 안정화제, 윤활제, 유기 및 무기 충전제, 방부제, 텍스처제(texturing agent), 열발색(thermochromic) 첨가제, 끈충 퇴치제 및 습윤제를 포함한다.

[0085] 상기 선택적 첨가제는 공정이 허용하는 대로, 상기 예비중합체가 분산되기 이전, 도중 또는 이후 상기 수성 분산액에 첨가될 수 있다. 어떠한 시점에도 상기 수성 분산액에 유기 용매가 첨가되지 않는다.

[0086] 본 발명의 범위에 해당하는 폴리우레탄 수성 분산액은 약 10% 내지 약 50 중량%, 예를 들면 약 30% 내지 약 45 중량%의 고형분 함량을 가질 것으로 예상된다. 본 발명의 범위에 해당하는 폴리우레탄 수성 분산액의 점도는 공정 및 적용의 요건에 따라 약 10 센티포아즈 내지 약 100,000 센티포아즈의 넓은 범위에서 변할 수 있다. 예를 들면, 하나의 구현예에서, 점도는 약 500 센티포아즈 내지 약 30,000 센티포아즈 범위에 있다. 상기 점도는 상기 수성 분산액의 총 중량을 기준으로 약 0 내지 약 2.0 중량%와 같은, 적절한 양의 증점제를 이용하여 변할 수 있다.

[0087] 본 발명의 무용매 폴리우레탄 수성 분산액은 비교적 짧은 시간 동안 열 및 압력을 적용할 경우 직물 결합, 적층 및 접착 목적을 위해 사용될 수 있는, 접착성 형태화된 물품에 특히 적합하다. 압력은 예를 들면, 대략 대기압 내지 약 60 psi의 범위일 수 있고, 시간은 사용되는 결합 방법에 따라 약 1 초 미만 내지 약 30 분의 범위일 수 있다.

[0088] 상기 형태화된 물품은 상기 분산액을 이형지 위에 피복하고, 약 100℃ 미만의 온도에서 상업적으로 입수가 가능한 공정을 통해 건조시켜 수분을 제거함으로써 종이 위에 필름을 형성하는 것에 의해 제조될 수 있다. 상기 형성된 필름 시트는 원하는 폭의 조각으로 쪼개어 신장 물품, 예를 들면 직물을 형성하기 위한 응용에서의 추후 사용을 위해 실패에 감아둘 수 있다. 상기 응용의 예는 스티치-없는 또는 솔기 없는 의류 구성; 솔기 봉합 및 강

화; 의류에 결합되는 라벨 및 패치; 및 국소화된 신장/회복 향상을 포함한다. 상기 접착 결합은 약 100℃ 내지 약 200℃, 예를 들면 약 130℃ 내지 약 200℃, 예를 들면 약 140℃ 내지 약 180℃의 온도 범위에서 0.1 초 내지 수 분, 예를 들면 약 1 분 미만의 시간 동안 진행될 수 있다. 전형적인 결합 기계는 소우 프리(Sew Free, SewSystems (Leicester, England)로부터 시판), 맥피 트리밍 기계(Macpi Group (Brescia, Italy)로부터 시판), 프라미스 열풍 용접 기계(Framis Italy, s.p.a. (Milano, Italy)로부터 시판)이다. 상기 결합은 직물 의류에서 반복된 착용, 세탁 및 신장에 노출될 경우에도 강하고 내구성일 것으로 기대된다.

[0089] 상기 피복, 분산액 또는 형태화된 물품은 안료첨가 또는 착색될 수 있고, 또한 그러한 면에서 디자인 요소로 사용될 수도 있다.

[0090] 뿐만 아니라, 적층된 필름 또는 분산액을 갖는 물품은 성형될 수 있다. 예를 들면, 직물은 직물 중의 경질 안에 적합한 조건 하에 성형될 수 있다. 또한, 성형은 상기 형태화된 물품 또는 분산액을 성형시킬 것이나 상기 경질 안을 성형하는 데 적합한 온도보다는 낮은 온도에서 가능할 수 있다.

[0091] 적층은 상기 라미네이트 표면에 열이 적용되는 임의의 방법을 이용하여 상기 형태화된 물품을 직물에 고정하기 위해 수행될 수 있다. 열 응용의 방법은 예를 들면 초음파, 직접 가열, 간접 가열 및 마이크로파를 포함한다. 상기 직접 적층은 상기 형태화된 물품이 기계적 상호작용에 의해서 뿐만 아니라 화학적 결합에 의해서도 기질에 결합될 수 있다는 점에서 당 분야에 사용되는 다른 방법을 고려할 때 장점을 제공할 수 있다. 예를 들면, 기질이 임의의 반응성 수소 작용기를 가질 경우, 상기 기는 상기 분산액 또는 형태화된 물품 상의 이소시아네이트 및 히드록실기와 반응할 수 있고, 그럼으로써 상기 기질과 상기 분산액 또는 형태화된 물품 사이에 화학적 결합을 제공한다. 상기 분산액 또는 형태화된 물품의 기질에 대한 그러한 화학적 결합은 훨씬 더 강한 결합을 제공할 수 있다. 그러한 결합은 기질 상에 경화되는 건조한 형태화된 물품에서, 또는 한 단계로 건조 및 경화되는 습윤 분산액에서 일어날 수 있다. 활성 수소를 갖지 않는 재료는 폴리프로필렌 직물 및 플루오로중합체 또는 실리콘 기재 표면을 갖는 임의의 것을 포함한다. 활성 수소를 갖는 재료는 예를 들면 나일론, 목면, 폴리에스테르, 울, 실크, 셀룰로오스, 아세테이트, 금속 및 아크릴을 포함한다. 뿐만 아니라, 산, 플라스마, 또는 다른 형태의 에칭으로 처리된 물품이 접착을 위한 활성 수소를 가질 수 있다. 염료 분자도 결합을 위한 활성 수소를 가질 수 있다.

[0092] 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품을 물품 위에 적용하기 위한 방법 및 수단은 롤 피복(왕복 롤 피복을 포함); 금속 도구 또는 나이프 블레이드의 사용 (예를 들면, 분산액을 기질에 부은 다음 상기 분산액을 금속 도구, 예를 들면 나이프 블레이드를 이용하여 상기 기질 전체에 걸쳐 퍼바름으로써 균일한 두께로 성형함); 분무 (예를 들면, 펌프 스프레이 병을 이용); 침지; 도장; 인쇄; 스탬프; 및 상기 물품의 함침을 비제한적으로 포함한다. 상기 방법은 상기 분산액을 추가의 접착성 물질을 필요로 하지 않고 상기 기질 위에 직접 적용하는 데 사용될 수 있고, 추가의/더 무거운 층이 필요할 경우 반복될 수 있다. 상기 분산액은 피복, 결합, 적층 및 접착의 목적으로 합성, 천연 또는 합성/천연 배합된 재료로부터 제조된 편직, 직조 또는 부직의 임의의 직물에 적용될 수 있다. 상기 분산액에서 물은 공정 도중 (예, 공기 건조 또는 오븐의 사용에 의해) 건조에 의해 제거되어, 상기 직물 상에 침전 및 응집된 폴리우레탄 층을 남겨 접착성 결합을 형성할 수 있다.

[0093] 본 발명에 따르는 분산액의 직물 또는 다른 물품에의 침투를 최소화하기 위해 적어도 1종의 응집체가 선택적으로 사용될 수 있다. 사용가능한 응집체의 예는 질산 칼슘 (질산 칼슘 4수화물 포함), 염화 칼슘, 황산 알루미늄 (수화된), 마그네슘 아세테이트, 염화 아연 (수화된) 및 질산 아연을 포함한다.

[0094] 본 발명의 범위에 해당하는 분산액을 적용하는 데 사용될 수 있는 도구의 예는 도 8 및 9에 나타낸 나이프 블레이드이다. 상기 나이프 블레이드(100)는 금속 또는 임의의 다른 적합한 재료로 만들어질 수 있다. 상기 나이프 블레이드는 소정의 폭(102)과 두께(104)의 간격을 가질 수 있다. 상기 간격은 예를 들면, 5 mil, 10 mil, 15 mil, 25 mil, 30 mil 또는 45 mil의 두께와 같은, 0.2 mil 내지 50 mil의 두께 범위일 수 있다.

[0095] 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품의 두께는 응용 및 적용의 방법에 따라 변할 수 있다. 건조한 형태화된 물품의 경우, 최종 두께는 예를 들면, 약 1 내지 약 6 mil(1 mil = 1/1000 인치)을 포함하여, 약 0.5 mil 내지 약 25 mil과 같은 약 0.1 mil 내지 약 250 mil의 범위일 수 있다. 수성 분산액의 경우, 사용되는 양은 예를 들면, 약 25.4 내지 약 152.4 g/m²을 포함하여, 약 12.7 내지 약 635 g/m²과 같은, 약 2.5 g/m² 내지 약 6.40 kg/m²의 범위일 수 있다.

[0096] 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품으로 피복될 수 있는 편평한 시트 및 테이프의 종류는 직조 및 편직을 포함하는 직물; 부직물; 가죽 (천연 또는 합성); 종이; 금속; 플라스틱; 및 면포를 비제한적으로 포

함한다.

- [0097] 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품을 이용하여 제조될 수 있는 최종 물품은 임의의 종류의 의류 또는 의류의 물품을 포함하는 의복; 편직된 장갑; 실내 장식품; 헤어 액세서리, 침대 시트; 카펫 및 카펫 안감; 컨베이어 벨트; 신장 봉대와 같은 의학적 응용; 실금자용 및 여성 위생 제품을 포함하는 개인 위생 물품; 및 신발을 비제한적으로 포함한다. 분산액으로 피복되거나 필름 또는 테이프로 덮인 물품이 견고한 압박 물품으로 사용될 수 있다.
- [0098] 형태화된 물품에 적층된 비-탄성 직물은 향상된 신장 및 회복 및 향상된 성형 성질을 가질 수 있다.
- [0099] 형태화된 물품, 필름, 테이프 또는 폴리우레탄 수성 분산액을 포함하는 물품은 성형될 수 있다. 상기 물품은 기질 및 형태화된 물품, 필름, 테이프 또는 분산액의 다수 층으로 만들어질 수 있다. 상기 다층의 물품 또한 성형될 수 있다. 성형된 및 성형되지 않은 물품은 다양한 수준의 신장 및 회복을 가질 수 있다. 상기 성형된 물품은 브래지어와 같은 신체 체형보정 또는 신체 지지 의류를 포함할 수 있다.
- [0100] 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품을 이용하여 제조될 수 있는 의복 또는 의류의 예는 속옷, 브래지어, 팬티, 란제리, 수영복, 체형보정 의류, 캐미솔, 양말, 잠옷, 앞치마, 잠수용 고무옷, 타이, 청소복, 우주복, 제복, 모자, 양말 대님, 땀받이, 벨트, 활동복, 외투, 우비, 방한 재킷, 바지, 셔츠, 드레스, 블라우스, 남성 및 여성용 탑(tops), 스웨터, 코르셋, 조끼, 니커바지, 양말, 무릎까지 오는 양말, 드레스, 블라우스, 앞치마, 텍시도, 비슈트(bisht), 아바야(abaya), 히잡(hijab), 질밥(jilbab), 토웁(thoub), 부르카(burka), 망토, 의상, 잠수복, 킬트, 기모노, 저지, 가운, 보호복, 사리, 사롱(sarong), 스커트, 스팟(spats), 스톨라(stola), 정장, 구속복, 예복(toga), 타이즈, 타월, 제복, 베일, 잠수용 고무옷, 의학용 압박 의류, 봉대, 슈트 심(suit interlinings), 허리띠 및 그 안의 모든 요소를 비제한적으로 포함한다.
- [0101] 도 4는 평상형 적층 기계의 대표적인 도이다. 직물 기질의 롤(72)을 풀어 영역(78)에서 예열한다. 직물 기질(76)의 두 번째 롤 및 필름(74)의 롤은 풀리어 적층 열/압력 영역(80)으로 들어간다. 가열 후, 상기 직물/필름/직물 샌드위치 구조를 냉각 영역(82)에서 냉각시킨다. 롤(84)은 말아진 직물/필름/직물 라미네이트를 나타낸다.
- [0102] 왕복 롤 피복에서의 통상적인 문제점을 이행 및 극복하기 위한 방법은 문헌[Walter 등, "Solving common coating flaws in Reverse Roll Coating", AIMCAL Fall Technical Conference (October 26-29, 2003)]에 기재되어 있으며, 그 전체 개시는 여기에 참고문헌으로 도입된다.
- [0103] 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품은 주어진 기질에 연속적으로 또는 선택적으로 적용될 수 있다. 이와 관련하여, 도 5-7은 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품의 적용의 단면도인 개략도를 보여준다. 상기 도면에서, 기질은 두꺼운 검정 선으로 표시되었고, 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품은 (1) 도 5에 나타난 것과 같이, 퍼바르는 방법(나이프 블레이드 등을 사용하여)에 의해 적용될 경우 2 개의 평행한 가는 선으로; (2) 도 6에 나타난 것과 같이 침지 방법에 의해 적용될 경우 두꺼운 검정 선 위에 겹쳐진 지그재그 선으로; 또는 (3) 도 7에 나타난 것과 같이, 도장 또는 분무 방법 등에 의해 적용될 경우 두꺼운 검정 선 사이 또는 위의 지그재그 선으로 나타낸다. 철자 "a"가 뒤따르는 숫자로 표시된 상기 도면의 왼쪽에 있는 그림들은 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품의 연속적 적용을 나타내는 한편, 철자 "b"가 뒤따르는 숫자로 표시된 상기 도면의 오른쪽에 있는 그림들은 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품의 선택적인 또는 분할된 적용을 나타낸다. 도 5-7에는 나타내지 않았지만, 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 및 형태화된 물품은 같은 응용에서 연속적으로 및 분할되는 것의 양자로, 예를 들면 일부 층 위에 또는 사이에서 연속적으로 및 다른 층들 위에 또는 사이에서 분할되어, 적용될 수 있음이 또한 고려된다.
- [0104] 도 10 내지 13은 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 또는 형태화된 물품을 도입하도록 만들어질 수 있는 의류의 대표적인 예를 보여준다.
- [0105] 도 10은 컵(112)을 둘러싸는 주변 영역(114), 및 후크(118) 및 짝을 이루는 루프(120)와 같은 체결 수단으로 종결되는 신체-감싸는 측(116)을 포함하는 지지 구조 내에 형성된 직물 브래지어 컵(112)을 갖는 브래지어(110)를 보여준다. 브래지어(110)는 또한 어깨 끈(122)을 포함한다. 상기 브래지어(110)는 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 또는 형태화된 물품을 도입하도록 만들어질 수 있다. 상기 분산액 또는 형태화된 물품은 어깨 끈(122), 주변 영역(114) 및 신체-감싸는 측(116)을 비제한적으로 포함하는, 브래지어 위의 임의의 수의 위치에 대하여 또는 그 위에 제공될 수 있다. 상기 분산액 또는 형태화된 물품은 상기 브래지어에서 재료의 하나 이상의 부분을 결합하기 위해 솔기가 존재할 것으로 예상되는 임의의 위치에 제공될 수 있다. 도 10에서 보는 바와 같이,

브래지어 컵(112) 및 상기 신체 감싸는 측(116)을 따라서 기하학적으로 형태화된 영역(124)은 필름 적용되지 않았다. 모든 다른 직물 성분은 본 발명에 따르는 형태화된 물품 또는 분산액을 포함한다. 도 10에 구체적으로 나타내지는 않았지만, 브래지어 컵(112)은 본 발명의 범위에 해당하는 분산액을 이용하여 성형될 수 있다.

[0106] 도 11은 브래지어 컵(112)의 단면도를 보여준다. 도 12는 상기 컵 주위의 주변 영역(114)과 부합하는 컵의 연부의 분해도를 보여준다. 도 11 및 12에 나타난 것과 같이, 상기 브래지어 컵(112)은 분산액이나 필름이 적용되지 않은 직물로 형성된다. 상기 주변 영역(114)은 필름이 적용되었으며, 따라서 컵의 직물보다 큰 두께를 가지며, 이는 필름과 직물의 두께를 함께 포함한다. 주변 영역(114)은 언더와이어에 의해 제공되는 불편한 강성을 갖지 않으면서 가슴을 지지하는 강성 및 견고함을 제공한다.

[0107] 도 13은 접착, 향상된 탄성 및/또는 향상된 지지를 위해 본 발명의 범위에 해당하는 분산액 또는 형태화된 물품을 도입하도록 만들어질 수 있는 여성용 팬티 또는 브리프(130)를 보여준다. 상기 분산액 또는 형태화된 물품은 허리밴드(132) 및 다리 구멍(134)을 비제한적으로 포함하는, 팬티나 브리프(130) 위의 임의의 수의 위치에 대하여 또는 그 위에 제공될 수 있다.

[0108] 본 발명의 또 다른 국면은 접착제, 신장 요소 및 기질을 포함할 수 있는 물품이다. 접착제(150) 및 신장 요소(152)가 첫 번째 단계에서 조합되고 두 번째 단계에서 기질(154)에 부착되어 신장 물품(156)을 형성할 수 있다 (도 14). 그렇지 않으면, 상기 접착제(162) 및 신장 요소(162)가 단일의 단계에서 상기 기질(164)에 적용되어 신장 물품(166)을 형성할 수도 있다 (도 15). 두 구현에 모두에서, 상기 접착제를 결합시키기 위해 열과 압력이 사용될 수 있다. 접착제의 예는 상기 언급된 폴리우레탄 수성 분산액으로부터 제조된 접착성 테이프를 포함하거나, 상기 분산액 그 자체가 직접 접착제로 사용될 수 있다. 상기 접착제는 탄성이거나 탄성이 아닐 수 있다. 신장 요소의 예는 스판덱스 안 또는 테이프, 고무 안 또는 테이프, 직조된 좁은 탄성의 조각, 편직된 탄성의 조각 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 하나의 구현에는 접힌 가장자리이며, 여기에서 기질(200)은 접히고 접착제(202)를 이용하여 고정되고 신장 요소(204)에 의해 신장 및 회복을 위한 지지체로 제공된다 (도 16). 도 16에 나타난 접힌 가장자리는 예를 들면 실내복 또는 수영복 같은 의류에 사용될 수 있다. 실내복의 예는 남성 및 여성용 속옷, 브래지어 및 체형보정 의류를 포함한다.

[0109] 본 발명의 또 다른 국면은 형태화된 물품 및 기질이 부착되어 라미네이트를 형성함으로써 상기 탄성 라미네이트의 마찰 계수가 기질 만의 마찰 계수보다 큰, 형태화된 물품 및 기질을 포함하는 물품이다. 그의 예는 블라우스나 스커트 같은 또 다른 의류로부터 의류의 미끄러짐을 방지하거나, 상기 의류 착용자의 피부 위에서 상기 허리 밴드의 미끄러짐을 방지하는, 상기 폴리우레탄 수성 분산액을 포함하는 피복 또는 필름을 갖는 허리밴드이다.

[0110] 본 발명의 또 다른 국면은 형태화된 물품의 탄성율이 물품의 길이, 또는 그렇지 않으면 폭을 따라서 변하는, 형태화된 물품과 기질을 포함하는 물품이다. 예를 들면, 직물(302)과 같은 기질을 1 인치(2.5 cm) 폭의 접착 테이프(304)와 같은 2 피트(61 cm)의 형태화된 물품으로 처리할 수 있다. 상기 1 인치 폭의 접착 테이프의 길이를 따라서 3 개의 2 인치 (5 cm) x 1 인치 부분을 도장함으로써 추가 층의 접착제(306)를 적용하여 복합 구조(300)를 형성할 수 있다 (도 17).

[0111] 형태화된 물품, 예를 들면 폴리우레탄우레아 수성 분산액의 필름은 다음 성질을 가질 수 있다:

[0112] - 약 0 내지 10%, 예를 들면 약 0 내지 5%, 전형적으로 약 0 내지 약 3%의 신장 후 고정,

[0113] - 약 400 내지 약 800%의 신장율, 및

[0114] - 약 0.5 내지 약 3 Mpa의 인성.

[0115] 물품 및 기질로부터 제조된 라미네이트는 다음 성질을 가질 수 있다:

[0116] - 강도의 적어도 50%가 세탁 전의 강도로부터 유지되는, 50 회 세탁 후의 박리 강도,

[0117] - 적어도 약 0 내지 약 0.5 cfm의 공기 투과율, 및

[0118] - 24 시간에 걸쳐 적어도 약 0 내지 약 300 g/m²의 수증기 투과율.

[0119] 분석 방법

[0120] 이하의 실시예에서, 다음의 분석 방법이 사용되었다:

- [0121] **접착제 결합에 대한 박리 강도**
- [0122] 그 전체 개시가 여기에 참고문헌으로 도입되는 ASTM D903-93을 필름 적층된 직물의 시험을 위해 변경하였다. 시험을 위해 사용된 시료 크기는 1 인치 x 6 인치 (2.5 cm x 15 cm)였다. 분리 속도는 2 인치/분(5 센티미터/분)이었다. 데이터는 표 2 및 4에 나타난 것과 같이 시료 폭 1 인치 당 파운드의 힘(킬로그램/밀리미터)으로 보고된다.
- [0123] **세탁 시험**
- [0124] 그 전체 개시가 여기에 참고문헌으로 도입되는 AATCC 시험 방법 150-2001을 성형된 브래지어 컵의 세탁을 위해 사용하였다. 기계 주기는 (I) 통상의/목면 강함이었다. 세탁 온도는 (III) 41℃였다. 건조 방법은 (A)(i) 10 분의 식힘 시간을 갖는 텀블(tumble) 목면 강함 66℃에서 30 분이었다.
- [0125] **수증기 이송**
- [0126] 물품의 수증기 이송 성질을 시험하기 위해 그 전체 개시가 여기에 참고문헌으로 도입되는 ASTM E96-00을 사용하였다. 데이터는 표 7에 나타난 것과 같이, 24 시간 동안 1 평방 미터 당 그램으로 보고한다.
- [0127] **공기 투과율**
- [0128] 물품의 공기 투과 성질을 시험하기 위해 그 전체 개시가 여기에 참고문헌으로 도입되는 ASTM D-737을 사용하였다. 데이터는 표 7에 나타난 것과 같이, 직물 1 평방 피트 당 분당 공기의 입방 피트(cfm, 직물 1 평방 센티미터 당 초당 공기의 입방 센티미터 (ccs))로 보고한다.
- [0129] **신장율, 인성 및 고정**
- [0130] 신장율 및 인성 성질은 동적인 인장 시험기 인스트론(Instron)을 이용하여 필름 위에서 측정되었다. 시료 크기는 긴 차원을 따라서 측정된 1 x 3 인치(1.5 cm x 7.6 cm)였다. 상기 시료를 클램프 내에 두고 최대 신장율이 도달할 때까지 분당 200% 신장의 변형 속도로 연장하였다. 상기 필름 파열 직전에 인성 및 신장율을 측정하였다. 유사하게, 분당 200%의 변형 속도에서 5회 주기에 대하여 0 내지 50% 신장율로부터 1 x 3 인치 필름의 시료(1.5 cm x 7.6 cm)를 연장함으로써 고정 백분율(%)을 측정하였다. 상기 고정 백분율(%)은 5 번째 주기 후에 측정되었다.
- [0131] [실시예]
- [0132] 본 발명의 원리 및 실재를 예시하는 이하의 실시예를 들어 본 발명의 대표적인 구현예를 기재한다. 이들 실시예에서 참고 숫자는 도 1-3의 순서도 및, 적절한 경우 도 5-7의 단면도에 나타난 요소를 의미하고;
- [0133] 테라탄(Terathane^(R)) 1800은 1,800의 수평균 분자량을 갖는 직쇄 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 (PTMEG)(Invista, S. a. r. L. (Wichita, KS and Wilmington, DE)로부터 시판)이며;
- [0134] 플루라콜(Pluracol^(R)) HP 4000D는 400의 수평균 분자량을 갖는 직쇄의, 1차 히드록실 말단 폴리프로필렌 에테르 글리콜(BASF (Bruxelles, Belgium)으로부터 시판)이고;
- [0135] 몬두르(Mondur^(R)) ML은 50-60% 2,4'-MDI 이성체 및 50-40% 4,4'-MDI 이성체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)의 이성체 혼합물(Bayer, Baytown, TX로부터 시판)이며;
- [0136] 루프라네이트(Lupranate^(R)) MI는 45-55% 2,4'-MDI 이성체 및 55-45% 4,4'-MDI 이성체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)의 이성체 혼합물(BASF, Wyandotte, Michigan으로부터 시판)이고;
- [0137] 이소네이트^(R) 125MDR은 98% 4,4'-MDI 이성체 및 2% 2,4'-MDI 이성체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)의 순수한 혼합물(Dow Company, Midland, Michigan으로부터 시판)이며;
- [0138] DMPA는 2,2-디메틸올프로피온산이다.
- [0139] 이하의 예비중합체 시료는 높은 수준의 2,4'-MDI를 함유하는, 루프라네이트^(R) MI 및 몬두르^(R) ML 등의 MDI 이성체 혼합물을 이용하여 제조되었다.
- [0140] **실시예 1**

[0141] 예비중합체의 제조는 질소 대기를 갖는 글러브 박스(glove box)에서 수행되었다. 공기압 구동되는 교반기, 가열 맨틀 및 열전쌍 온도 측정이 장치된 2000 ml 들이 파이렉스(Pyrex^(R)) 유리 반응 용기에 약 382.5 그램의 테라탄^(R) 1800 글리콜 및 약 12.5 그램의 DMPA를 넣었다. 상기 혼합물을 교반하면서 약 50℃로 가열한 다음, 약 105 그램의 루프라네이트^(R) MI 디이소시아네이트를 가하였다. 다음, 상기 반응 혼합물을 계속 교반하면서 약 90℃로 가열하고 약 90℃에서 약 120 분 동안 유지하면, 그 시간 후, 혼합물의 %NCO가 안정한 값으로 하락하여 이소시아네이트 말단 기를 갖는 예비중합체의 계산된 값(%NCO 목표값 1.914)과 일치되면서 반응이 완결되었다. 상기 예비중합체의 점도는 약 40℃에서 작동되는 모델 DV-8 낙하구 점도계(Duratech Corp., Waynesboro, VA에 의해 판매)를 이용하여 ASTM D1343-69의 일반적 방법에 따라 측정되었다. 캡핑된 글리콜 예비중합체의 NCO기의 중량 백분율로 계산된, 총 이소시아네이트 잔기 함량은 문헌[S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3rd Edition, Wiley & Sons, New York, pp. 559-561 (1963)]의 방법에 의해 측정되었고, 그 전체 개시는 여기에 참고문헌으로 도입된다.

[0142] 실시예 2

[0143] 제조 방법은 반응 혼합물에 다음 성분을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하였다:

[0144] 테라탄^(R) 1800: 약 361 그램;

[0145] DMPA: 약 19 그램; 및

[0146] 몬두르^(R) ML: 약 120 그램.

[0147] 실시예 3

[0148] 제조 방법은 반응 혼합물에 다음 성분을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하였다:

[0149] 테라탄^(R) 1800: 약 349 그램;

[0150] DMPA: 약 21 그램; 및

[0151] 몬두르^(R) ML: 약 130 그램.

[0152] 실시예 4

[0153] 제조 방법은 반응 혼합물에 다음 성분을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하였다:

[0154] 테라탄^(R) 1800: 약 329 그램;

[0155] 플루라콜^(R) HP 4000D: 약 30 그램;

[0156] DMPA: 약 21 그램; 및

[0157] 몬두르^(R) ML: 약 120 그램.

[0158] 실시예 5

[0159] 제조 방법은 반응 혼합물에 다음 성분을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하였다:

[0160] 테라탄^(R) 1800: 약 331 그램;

[0161] 플루라콜^(R) HP 4000D: 약 30 그램;

[0162] DMPA: 약 19 그램; 및

[0163] 몬두르^(R) ML: 약 120 그램.

[0164] 비교예

[0165] 이하의 예비중합체 시료에서, 제조 방법 및 성분 종류 및 양은 MDI 디이소시아네이트의 경우를 제외하고는 동일

하게 유지되었다. 비교를 위해 이하에 나타난 것과 같은 반응 혼합물에서 루프라네이트^(R) MI 또는 몬두르^(R) ML 대신 이소네이트^(R) 125MDR을 동일한 양으로 사용하였다:

실시예 6C

테라탄^(R) 1800: 약 382.5 그램;
DMPA: 약 12.5 그램; 및
이소네이트^(R) 125MDR: 약 105 그램.

실시예 7C

테라탄^(R) 1800: 약 361 그램;
DMPA: 약 19 그램; 및
이소네이트^(R) 125MDR: 약 120 그램.

실시예 8C

테라탄^(R) 1800: 약 349 그램;
DMPA: 약 21 그램; 및
이소네이트^(R) 125MDR: 약 130 그램.

실시예 9C

테라탄^(R) 1800: 약 329 그램;
플루라콜^(R) HP 4000D: 약 30 그램;
DMPA: 약 21 그램; 및
이소네이트^(R) 125MDR: 약 120 그램.

실시예 10C

테라탄^(R) 1800: 약 331 그램;
플루라콜^(R) HP 4000D: 약 30 그램;
DMPA: 약 19 그램; 및
이소네이트^(R) 125MDR: 약 120 그램.

실시예 예비중합체 시료(실시예 1 내지 5) 및 비교예 시료(실시예 6C 내지 10C)의, 40℃에서 낙하구 방법에 의해 측정된 점도를 비교를 위해 표 1에 나열한다:

표 1

40℃에서 낙하구 방법에 의한 예비중합체 점도 (포아즈)

실시예	40℃에서 낙하구 점도 (포아즈)
1	3086
2	3292
3	2468
4	4382
5	3876
6C	6722

7C	7690
8C	6560
9C	12148
10C	6187

[0190] 표 1에 나타난 것과 같이, 루프라네이트^(R) MI 또는 몬두르^(R) ML을 이용하여 제조된 예비중합체는 상기 예비중합체 제조 도중 또는 이후 임의의 용매의 부재 하에, 이소네이트^(R) 125MDR을 이용하여 제조된 것보다 실질적으로 낮은 점도를 부여하였다. 용매를 이용하여 희석하지 않고, 비교예 시료로부터의 예비중합체 점도는 하류의 공정에서 물에 이송 및 분산되기에는 너무 높았다.

[0191] 실시예 11

[0192] 실시예 1에 기재된 방법 및 조성에 따라 제조된 무용매 예비중합체를 사용하여 본 발명의 폴리우레탄우레아 수성 분산액을 제조하였다.

[0193] 2,000 ml 들이 스텐레스 스틸 비커에 약 700 그램의 탈이온수, 약 15 그램의 소듐 도데실벤젠술포네이트(SDBS) 및 약 10 그램의 트리에틸아민(TEA)을 넣었다. 상기 혼합물을 그 후 빙수로 약 5℃까지 냉각시키고 로터/스테이터(rotor/stator) 혼합 헤드(Ross, 모델 100LC)를 갖는 고전단 실험실용 믹서를 이용하여 약 5,000 rpm에서 약 30 초 동안 혼합하였다. 실시예 1에서와 같은 방식으로 제조되고 금속 관형 실린더에 담긴 점성의 예비중합체를, 적용된 공기압을 이용하여 굴곡성 튜브를 통해 상기 수용액 중 상기 혼합 헤드의 바닥에 가하였다. 상기 예비중합체의 온도는 약 50℃ 내지 약 70℃ 사이에서 유지되었다. 상기 압출된 예비중합체 흐름은 약 5,000 rpm의 연속적인 혼합 하에 물로 분산 및 사슬-연장되었다. 약 50 분의 시간 동안, 약 540 그램의 예비중합체 총량이 도입되었고 물에 분산되었다. 상기 예비중합체가 첨가 및 분산된 직후, 상기 분산된 혼합물에 약 2 그램의 애디티브 65(Dow Corning^(R) (Midland, Michigan)으로부터 시판) 및 약 6 그램의 디에틸아민(DEA)을 넣었다. 다음, 반응 혼합물을 약 30 분 동안 더 혼합하였다. 수득되는 무용매의 수성 분산액은 유백색이었고 안정하였다. 분산액의 점도는 하우탄(Hauthane) HA 증점제 900(Hauthway (Lynn, Massachusetts)로부터 시판)를 상기 수성 분산액의 약 2.0 중량% 수준에서 첨가 및 혼합함으로써 조절되었다. 그 후, 상기 점성의 분산액을 40 마이크론 벤딕스(Bendix) 금속 메쉬 필터를 통해 여과하고 필름 성형 또는 적층 용도를 위해 실온에서 보관하였다. 상기 분산액은 43%의 고형분 수준 및 약 25,000 센티포아즈의 점도를 가졌다. 상기 분산액으로부터의 성형 필름은 부드럽고, 점착성이며 엘라스토머성이었다.

[0194] 실시예 12

[0195] 실시예 1에 기재된 방법 및 조성에 따라 제조된 무용매 예비중합체를 사용하여 본 발명의 폴리우레탄우레아 수성 분산액을 제조하였다.

[0196] 2,000 ml 들이 스텐레스 스틸 비커에 약 900 그램의 탈이온수, 약 15 그램의 소듐 도데실벤젠술포네이트(SDBS) 및 약 10 그램의 트리에틸아민(TEA)을 넣었다. 상기 혼합물을 그 후 빙수로 약 5℃까지 냉각시키고 로터/스테이터 혼합 헤드(Ross, 모델 100LC)를 갖는 고전단 실험실용 믹서를 이용하여 약 5,000 rpm에서 약 30 초 동안 혼합하였다. 실시예 1에서와 같은 방식으로 제조되고 금속 관형 실린더에 담긴 점성의 예비중합체를, 적용된 공기압을 이용하여 굴곡성 튜브를 통해 상기 수용액 중 상기 혼합 헤드의 바닥에 가하였다. 상기 예비중합체의 온도는 약 50℃ 내지 약 70℃ 사이에서 유지되었다. 상기 압출된 예비중합체 흐름은 약 5,000 rpm의 연속적인 혼합 하에 물로 분산 및 사슬-연장되었다. 약 50 분의 시간 동안, 약 540 그램의 예비중합체 총량이 도입되었고 물에 분산되었다. 상기 예비중합체가 첨가 및 분산된 직후, 상기 분산된 혼합물에 약 2 그램의 애디티브 65(Dow Corning^(R) (Midland, Michigan)으로부터 시판) 및 약 6 그램의 디에틸아민(DEA)을 넣었다. 다음, 반응 혼합물을 약 30 분 동안 더 혼합하였다. 수득되는 무용매의 수성 분산액은 유백색이었고 안정하였다. 그 후, 상기 점성의 분산액을 40 마이크론 벤딕스 금속 메쉬 필터를 통해 여과하고 필름 성형 또는 적층 용도를 위해 실온에서 보관하였다. 상기 분산액은 40%의 고형분 수준 및 약 28 센티포아즈의 점도를 가졌다. 상기 분산액으로부터의 성형 필름은 부드럽고, 점착성이며 엘라스토머성이었다.

[0197] 실시예 13

[0198] 실시예 1에 기재된 방법 및 조성에 따라 제조된 무용매 예비중합체를 사용하여 본 발명의 폴리우레탄우레아 수성 분산액을 제조하였다.

[0199] 2,000 ml 들이 스텐레스 스틸 비커에 약 700 그램의 탈이온수, 약 15 그램의 소듐 도데실벤젠설포네이트(SDBS) 및 약 10 그램의 트리에틸아민(TEA)을 넣었다. 상기 혼합물을 그 후 빙수로 약 5℃까지 냉각시키고 로터/스테이터 혼합 헤드(Ross, 모델 100LC)를 갖는 고전단 실험실용 믹서를 이용하여 약 5,000 rpm에서 약 30 초 동안 혼합하였다. 실시예 1에서와 같은 방식으로 제조되고 금속 관형 실린더에 담긴 점성의 예비중합체를, 적용된 공기압을 이용하여 굴곡성 튜브를 통해 상기 수용액 중 상기 혼합 헤드의 바닥에 가하였다. 상기 예비중합체의 온도는 약 50℃ 내지 약 70℃ 사이에서 유지되었다. 상기 압출된 예비중합체 흐름은 약 5,000 rpm의 연속적인 혼합 하에 물로 분산 및 사슬-연장되었다. 약 50 분의 시간 동안, 약 540 그램의 예비중합체 총량이 도입되었고 물에 분산되었다. 상기 예비중합체가 첨가 및 분산된 직후, 상기 분산된 혼합물에 약 2 그램의 애디티브 65(Dow Corning^(R) (Midland, Michigan)으로부터 시판) 및 약 6 그램의 디에틸아민(DEA)을 넣었다. 다음, 반응 혼합물을 약 30 분 동안 더 혼합하였다. 수득되는 무용매의 수성 분산액은 유백색이었고 안정하였다. 그 후, 상기 점성의 분산액을 40 마이크론 벤딕스 금속 메쉬 필터를 통해 여과하고 필름 성형 또는 적층 용도를 위해 실온에서 보관하였다. 상기 분산액은 43%의 고형분 수준 및 약 25,000 센티포아즈의 점도를 가졌다. 상기 분산액으로부터의 성형 필름은 부드럽고, 점착성이며 엘라스토머성이었다.

[0200] 실시예 14C

[0201] 제조 방법은 예비중합체가 혼합된 후 상기 분산액에 DEA를 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 11과 동일하였다. 먼저, 상기 분산액은 실시예 11과 상이하지 않은 것으로 나타났다. 그러나, 상기 분산액을 1주 또는 그 이상 실온에서 숙성시킬 때, 본 분산액으로부터 성형된 필름은 부서지기 쉬워, 접착 또는 적층에 적합하지 않았다.

[0202] 실시예 15

[0203] 실시예 11에서 제조된 것과 같은 여과된 수성 분산액을 이용하여, 연속적인 12-인치 (30 cm) 실험실용 왕복 롤 피복기로 실리콘 피복된 이형지 상에 필름을 피복하였다. 상기 피복기는 각각 약 60℃, 75℃ 및 120℃의 온도 조정을 갖는 3-영역 건조 오븐이 장치된 것이었다. 건조의 총 체류 시간은 약 6 분이었다. 약 3-mil 두께의 건조된 필름을 약 2 미터/분의 속도로 감았다. 엘라스토머성 필름(12)은 이형지에서 쉽게 벗겨져 적층을 위해 사용될 수 있었다.

[0204] 실시예 16

[0205] 실시예 11에서 제조된 것과 같은 여과된 수성 분산액을 이용하여, 실리콘 피복된 이형지 상에 필름을 피복하여 엘라스토머성 필름(12)을 형성하였다. 실험실 시료는 차폐 테이프를 갖는 작업 표면에 대하여 양면 실리콘 이형지(Print Mount Co., Inc 401-232-0096의 제품인 Covermount DS)의 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 시트를 고정시킴으로써 수동으로 제조되었다. 상기 이형지 위에 상기 수성 분산액을 붓고, 도 8 및 9에 나타난 것과 같이 5 mil 두께의 6 인치(15 cm) 폭 간격을 갖는 금속 나이프 블레이드 도구를 이용하여 상기 이형지 전체에 걸쳐 상기 분산액을 퍼바름으로써 균일한 두께로 성형하였다. 과량의 용액은 종이 타월로 빨아들였다. 성형된 것을 후드 하에 밤새 공기-건조하였다. 수득되는 필름(12)은 다음의 사용을 위해 이형지로부터 벗겨내기 쉬웠다.

[0206] 실시예 17

[0207] 실시예 15로부터 이형지(12) 위의 필름을 스펀덱스 직물(14)을 갖는 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 경편직 나일론의 배면 위에 놓았다. 상기 직물/필름/이형지 샌드위치를 하시마(Hashima) HP-400C 벨트 오븐 라미네이터(Hashima Co., Ltd (Gifu-City Japan), 058-245-4501) 내에 공급하고, 도 1의 경로(11a)에 나타난 것과 같이 165℃에서, 20 초의 체류 시간 및 P=1(16)의 압력 조정으로 적층하였다. 이형지를 제거하면, 필름/직물 라미네이트 신장 물품(18a)이 남았다.

표 2

[0208]

실시예	접착 박리 강도 (lb/in)	접착 박리 강도 (kg/cm)
18	2.56	14.38
19	1.71	9.61
20	4.25	23.88
21	1.72	9.66
25	6.17	34.66
26	5.26	29.55
31	4.06	22.81

- [0209] **실시예 18**
- [0210] 적층된 신장 물품(18a)을 또 다른 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 조각의 경편직 나일론 스판덱스 직물로 덮었다. 상기 직물/필름/직물 샌드위치를 하시마(Hashima) 적층기 내에 공급하여 165℃에서 20 초의 체류 시간 및 P=1의 압력 조정으로 적층하여 신장 물품(24a)을 수득하였다. 실시예 18의 박리 강도는 2.56 lb/in였다 (표 2 참고).
- [0211] **실시예 19**
- [0212] 적층 온도가 120℃인 것 외에는 실시예 17과 동일한 조건 하에 실시예 15의 필름(12)을 직물에 적층하였다. 이 형지를 제거하면, 필름/직물 라미네이트 신장 물품(18a)이 남는다. 물품(18a)의 필름 면을 또 다른 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 층의 경편직 나일론 스판덱스 직물로 덮었다. 상기 직물/필름/직물 샌드위치를 하시마 적층기 내에 공급하여 165℃에서 20 초의 체류 시간 및 P=1의 압력 조정으로 적층하여 신장 물품(24a)을 수득하였다. 실시예 19의 박리 강도는 1.71 lb/in였다 (표 2 참고).
- [0213] **실시예 20**
- [0214] 본 실시예에서는, 2 개의 신장 물품(18a)을 서로 마주보는 필름 면과 함께 적층하였다. 상기 직물/필름/필름/직물 샌드위치를 하시마 적층기 내에 공급하여 165℃에서 20 초의 체류 시간 및 P=1의 압력 조정으로 적층하여 신장 물품을 수득하였다. 실시예 20의 박리 강도는 4.25 lb/in였다 (표 2 참고).
- [0215] **실시예 21**
- [0216] 실시예 15의 필름(12)을 이형지로부터 조심스럽게 떼내어 스판덱스 직물(14)을 갖는 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 경편직 나일론 위에 놓았다. 또 다른 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 층의 경편직 나일론 스판덱스 직물을 성형 필름(20) 위에 놓았다. 상기 직물/필름/직물 샌드위치(20)를 하시마 적층기 내에 공급하여 165℃에서 20 초의 체류 시간 및 P=1(22)의 압력 조정으로 적층하여 신장 물품(24a)을 수득하였다. 실시예 21의 박리 강도는 1.72 lb/in였다 (표 2 참고).
- [0217] **실시예 22**
- [0218] 두 번째 필름을 이형지로부터 조심스럽게 떼내어 상기 직물/필름/직물 샌드위치(24a) 위에 놓아 물품(26)을 형성하였다. 두 번째 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 층의 경편직 나일론 스판덱스 직물을 성형 필름(28)의 두 번째 층 위에 놓았다. 상기 직물/필름/직물/필름/직물 샌드위치를 하시마 적층기 내에 공급하여 165℃에서 20 초의 체류 시간 및 (30)에서와 같이 P=1의 압력 조정으로 적층하여 신장 물품(32a)을 수득하였다.
- [0219] **실시예 23**
- [0220] 본 실시예에서는, 경편직 나일론 스판덱스 직물의 조각(1 인치 x 12 인치 (2.5 cm x 30 cm))을 실시예 11에서 수득된 고점도 수성 분산액(10b)에 담그었다 건져낸 다음, 과량의 액체를 장갑 낀 손가락 사이에서 짜냈다. 과량을 장갑 낀 손가락 사이에서 두 번째로 짜내어 침지된 물품(34)을 수득하였다. 피복된 조각을 매달아 후드 하에 밤새 공기 건조시켜 신장 물품(38a)을 수득하였다 [도 2의 경로(21a)].
- [0221] **실시예 24**
- [0222] 횡단-기계 방향으로 변형가능한 경량의 부직포 조각을, 실시예 12의 방법에 따라 제조된 저점도 수성 분산액(10b)(40 중량% 고형분 및 28 센티포아즈)에 담그었다. 상기 침지된 물품(34)을 건져 내어 과량의 분산 액체를 제거한 다음, 연기 후드에서 밤새 건조를 위해 매달아 (36) 신장 물품(38a)을 수득하였다 [도 2의 경로(21a)].
- [0223] **실시예 25**
- [0224] 본 실시예에서는, 실시예 23에서 수득된 신장 물품(38a)을 경편직 나일론 스판덱스 직물(6 인치 x 12 인치 (15 cm x 30 cm))(40)로 덮었다. 상기 적층된 물품(40)을 하시마 적층기 내에 공급하여 165℃에서 20 초의 체류 시간 및 (42)에서와 같이 P=1의 압력 조정으로 적층하여 [도 2의 경로(21b)], 신장 물품(44a)을 수득하였다. 실시예 25의 박리 강도는 6.17 lb/in였다 (도 2 참고).
- [0225] **실시예 26**
- [0226] 본 실시예에서는, 신장 물품(44a)을 경편직 나일론 스판덱스 직물(6 인치 x 12 인치 (15 cm x 30 cm))(46)로 덮

었다 [도 2의 경로 (21c)]. 상기 적층된 물품(46)을 하시마 적층기 내에 공급하여 165℃에서 20 초의 체류 시간 및 (48)에서와 같이 P=1의 압력 조정으로 적층하여 신장 물품(50a)을 수득하였다. 실시예 26의 박리 강도는 5.26 lb/in였다 (도 2 참고).

[0227] 실시예 27

[0228] 본 실시예에서는, 실시예 12에서 제조된 수성 분산액의 여과된 용액을 전형적인 스프레이 병에 부었다. 상기 여과된 수성 분산액(10c)을 도 3에 나타낸 것과 같이 스프레이 병(52)을 이용하여 비스트레치(bistretch) 목면/스판텍스 능직 직물에 직접 적용하였다. 상기 직물을 공기 건조하여(54) 신장 물품(56a)을 형성하였다 [도 3의 경로(31a)].

[0229] 실시예 28

[0230] 신장 데님 직물의 조각을 응집제로 20 중량% 질산 칼륨 4수화물의 수용액을 함유하는 욕에 담금으로써 전처리하고 100℃의 오븐에서 30 분 동안 건조시켰다. 실시예 12의 방법에 따라 제조된 수성 분산액(10c)(40 중량% 고휘분 및 28 센티포아즈)을 상기 전처리된 직물의 배면에, 도 8 및 9에 나타낸 것과 같이 5 mil 간격 두께를 갖는 블레이드를 이용하여 균일하게 피복하였다. 상기 분산액은 상기 직물을 적시지 않고 그 표면 상에 응집되었다. 상기 직물을 그 후 80℃의 오븐에서 60 분 동안 건조시켜 (54) 신장 물품(56a)을 수득하였다 [도 3의 경로 (31a)].

[0231] 실시예 29

[0232] 신장 데님 직물의 조각을 실시예 11의 고점도 분산액(10c)(43 중량% 고휘분 및 25000 센티포아즈)로 피복하였다. 이러한 증가된 점도가 상기 분산액으로 하여금 상기 직물(52)을 적시지 않고 직물의 한 면 위에 피복되게 한다. 상기 직물을 80℃의 오븐에서 60 분 동안 (56a) 건조시켰다 (54)[도 3의 경로(31a)].

[0233] 실시예 30

[0234] 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 경편직 나일론 스판텍스 직물 조각을 차폐 테이프(상기 직물을 날실 방향에서 약간의 인장 하에 유지하도록 하는)를 이용하여 작업 표면에 고정시켰다. 실시예 11의 여과된 수성 분산액 (10c)(43 중량% 고휘분 및 25000 센티포아즈)를 상기 직물(52) 위에 부었다. 이러한 증가된 점도가 상기 분산액으로 하여금 상기 직물(52)을 적시지 않고 직물의 한 면 위에 피복되게 한다. 10 mil 두께의 6 인치 폭 간격을 갖는 도 8 및 9에 나타낸 금속 도구를 이용하여 상기 직물 전체에 걸쳐 상기 분산액을 퍼바름으로써 균일한 두께의 필름을 제조하였다. 과량의 용액을 종이 타월로 빨아들였다. 피복된 직물을 후드 하에 밤새 공기-건조 하였다. 상기 물품(52)을 하시마 적층기 내로 공급하여 165℃에서 20 초의 체류 시간 및 (54)에서와 같이 P=1의 압력 조정으로 적층하여 신장 물품(56a)을 수득하였다[도 3의 경로 (31a)].

[0235] 실시예 31

[0236] 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 경편직 나일론 스판텍스 직물 조각을 차폐 테이프(상기 직물을 날실 방향에서 약간의 인장 하에 유지하도록 하는)를 이용하여 작업 표면에 고정시켰다. 실시예 11의 여과된 수성 분산액 (10c)(43 중량% 고휘분 및 25000 센티포아즈)를 상기 직물(52) 위에 부었다. 10 mil 두께의 6 인치 폭 간격을 갖는 도 8 및 9에 나타낸 금속 도구를 이용하여 상기 직물 전체에 걸쳐 상기 분산액을 퍼바름으로써 균일한 두께의 필름을 제조하였다. 과량의 용액을 종이 타월로 빨아들였다. 또 다른 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 경편직 나일론 스판텍스 직물을 상기 분산액 위에 놓고 가볍게 눌러 접촉(58)을 촉진하였다 [도 3의 경로 (31b)]. 피복된 직물 샌드위치를 후드 하에 밤새 공기-건조하였다. 상기 적층된 물품(58)을 하시마 적층기 내로 공급하여 165℃에서 20 초의 체류 시간 및 (60)에서와 같이 P=1의 압력 조정으로 적층하여 신장 물품(62a)을 수득하였다. 실시예 31의 박리 강도는 4.06 lb/in였다 (표 2 참고).

표 3

[0237] 성형된 브래지어 컵 높이 (cm)

실시예	성형 직후 높이 (cm)	2A 세탁 주기 후 높이 (cm)
32	7.4	4.2
33C	7.3	1.9
34	6.7	6.4
35C	6.8	5.9

[0238] 실시예 32

[0239] 상단 직물 및 하단 직물로 100% 목면 환편직물을 사용한 것 외에는 실시예 21에 따라 도 1의 신장 물품(24a)을 제조하였다. 목면 기재 신장 물품(24a)의 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 조각을, 8.5 cm 깊이의 원형 총알 금형이 장착된 텍실포르뮁 빌리 레만 게엠베하(Texilformung Willi Lehman GmbH) 성형기 유형 2030 NT를 이용하여 브래지어 컵으로 성형하였다. 상기 총알 및 원뿔형 금형 기재를 195℃로 가열하면서, 고리 클램프를 185℃로 가열하였다. 상기 직물을 45 초 동안 표준 실시예 준하여 성형하였다. 성형 직후 컵의 높이를 측정하고, AATCC 시험 방법 150-2001에 따라 세탁 및 건조 주기 후 다시 측정하였다. 목면과 함께 상기 적층 및 성형된 컵은 7.4 cm의 높이를 가졌다. 세탁 후, 실시예 32의 컵은 4.2 cm의 높이를 가졌다.

[0240] 실시예 33C

[0241] 100% 목면 환편직의 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 조각을 실시예 32와 같은 방식으로 성형하였다. 성형 직후 컵의 높이를 측정하고, AATCC 시험 방법 150-2001에 따라 세탁 및 건조 주기 후 다시 측정하였다. 상기 100% 목면 환편직 성형된 컵은 7.3 cm의 높이를 가졌다. 세탁 후 실시예 33C의 컵은 1.9 cm의 높이를 가졌다.

[0242] 실시예 34

[0243] 상단 직물 및 하단 직물로 경편직 나일론 스판덱스 직물을 이용하여, 실시예 21에 따라 도 1의 신장 물품(24a)을 제조하였다. 경편직 나일론 스판덱스 기재된 신장 물품(24a)의 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 조각을 실시예 32와 같은 방식으로 성형하였다. 성형 직후 컵의 높이를 측정하고, AATCC 시험 방법 150-2001에 따라 세탁 및 건조 주기 후 다시 측정하였다. 상기 적층 및 성형된 컵은 6.7 cm의 높이를 가졌다. 세탁 후 실시예 34의 컵은 6.4 cm의 높이를 가졌다.

[0244] 실시예 35C

[0245] 100% 경편직 나일론의 12 인치 x 12 인치 (30 cm x 30 cm) 조각을 실시예 32와 같은 방식으로 성형하였다. 성형 직후 컵의 높이를 측정하고, AATCC 시험 방법 150-2001에 따라 세탁 및 건조 주기 후 다시 측정하였다. 상기 적층 및 성형된 컵은 6.8 cm의 높이를 가졌다. 세탁 후 실시예 35C의 컵은 5.9 cm의 높이를 가졌다.

[0246] 실시예 36

[0247] 4 개의 스판덱스 얀(Lycra^(R) 70 데니어)을 패키지로부터 110 cm 길이로 절단하여 나란히 놓았다. 상기 얀을 편평한 다발로 나란히 내려 놓고 실시예 11의 성형 필름으로부터 형성된 테이프 내에 압축하였다 (도 14). 상기 얀 테이프 복합체를 경편직된 직물과 함께 결합 기계(Sew Systems (Leicester, England)로부터 시판) 내에 공급하여 직물 상에 접힌 가장자리를 형성하였다. 상기 가장자리 접힘은 180℃에서 수행되어 접착성 테이프에 의해 한데 고정되고 스판덱스 얀으로 강화된 매끄러운 가장자리를 수득하였다 (도 16).

[0248] 실시예 37

[0249] 본 실시예에서는, 드래프트된 (신장된) 스판덱스 얀 및 테이프가 상기 결합 기계 내에 공급되는 동안 드래프트나 인장을 거의 또는 전혀 갖지 않는 것을 제외하고는, 실시예 36과 유사하게 가장자리가 형성되었다. 이는, 본 실시예의 가장자리가 주름진 것 외에는, 실시예 36의 가장자리와 유사한 가장자리를 초래하였다.

[0250] 실시예 38

[0251] 본 실시예에서는, 실시예 36의 직물을 실시예 30에서와 같은 분산액의 용액으로 피복하였다. 신장 얀을 상기 직물에 적용하고 상기 직물을 실시예 36에서와 같은 결합 기계를 이용하여 가장자리 형성하였다. 신장 얀으로 강화된 편평한 결합된 가장자리가 형성되었다.

[0252] 실시예 39

[0253] 본 실시예에서는, 스판덱스 얀을 실시예 11의 분산액으로 피복하였다. 상기 피복된 얀을 상기 직물의 연부에 적용하였다. 상기 직물의 연부를 접어 가장자리를 형성하였다. 상기 접힌 가장자리를 실시예 36에서와 같은 접착 기계를 이용하여 접착하였다. 상기 직물을 접착시키기 위해 신장 얀을 이용하여 편평한 접착된 가장자리가 형성되었다.

[0254] 실시예 40

[0255] 실시예 17에서와 유사하게 제조된 적층된 물품을 박리 강도에 대하여 시험하였다. 상기 시료를 5, 10, 20, 30, 40 및 50 회 세척하였다. 본 실시예에 대한 데이터를 표 4에 나타낸다.

[0256] 실시예 41

[0257] 필름을 제외하고는 실시예 40에 따라 적층된 물품을 제조하였다. 본 실시예를 위해 사용된 필름은 1 mil 신장 필름 #3410(Bemis Associates, Inc., Shirley, Massachusetts로부터 시판)이었다. 상기 라미네이트를 박리 강도에 대하여 시험하였다. 상기 시료를 5, 10, 20, 30, 40 및 50 회 세척하였다. 본 실시예에 대한 데이터를 표 4 및 5에 나타낸다.

표 4

[0258] 박리 강도

세척 횟수	박리 강도 (lb/in)		박리 강도 (kg/cm)	
	실시예 40	실시예 41	실시예 40	실시예 41
0	1.72	3.07	9.7	17.2
5	2.42	1.96	13.6	11.0
10	2.11	2.03	11.9	11.4
20	1.98	1.99	11.1	11.2
30	3.02	1.4	17.0	7.9
40	2.59	1.24	14.6	7.0
50	2.22	0.86	12.5	4.8

표 5

[0259] 박리 강도의 원래 값에 대한 보유율

세척 횟수	실시예 40	실시예 41
5	141%	36%
10	123%	34%
20	115%	35%
30	176%	54%
40	151%	60%
50	129%	72%

[0260] 실시예 42

[0261] 본 실시예에서는, 실시예 15에 따라 실시예 12의 분산액을 이용하여 2 mil 필름을 제조하였다. 필름의 두 번째 층은 실시예 12의 분산액을 폴리프로필렌 시트 상에 4.5 mil 필름으로 성형함으로써 제조되었다. 상기 필름의 두 층을, 100℃의 고온-오일 가열된 금속 롤 및 15 psi 압력 하의 고무 롤을 통해 한데 적층하여 6.5 mil 두께의 필름을 형성하였다. 본 실시예의 필름을 인성, 신장율 및 고정을 포함하는 인장 성질에 대하여 시험하였다 (표 6).

[0262] 실시예 43

[0263] 본 실시예에서는, 실시예 15에 따라 실시예 13의 분산액을 이용하여 3 mil 필름을 제조하였다. 본 실시예의 필름을 인성, 신장율 및 고정을 포함하는 인장 성질에 대하여 시험하였다 (표 6).

[0264] 실시예 44

[0265] 본 실시예에서는, 실시예 12의 분산액을 폴리프로필렌 시트 상에 4.5 mil 필름으로 성형함으로써 필름을 제조하였다. 상기 필름의 두 층을, 100℃의 고온-오일 가열된 금속 롤 및 15 psi 압력 하의 고무 롤을 통해 한데 적층하여 9 mil 두께의 필름을 형성하였다. 본 실시예의 필름을 인성, 신장율 및 고정을 포함하는 인장 성질에 대하여 시험하였다 (표 6).

표 6

[0266]

필름 성질

	인성 (MPa)	신장율 (%)	고정 %
실시예 42	2.4	945	3.3
실시예 43	2.8	496	--
실시예 44	--	--	3.3

[0267] 실시예 45

[0268] 본 실시예에서는, 실시예 18의 라미네이트를 상기 주어진 방법에 따라 수증기 이송에 대하여 시험하였다. 데이터를 표 7에 나타낸다.

[0269] 실시예 46

[0270] 본 실시예에서는, 실시예 17의 라미네이트를 상기 주어진 방법에 따라 수증기 이송에 대하여 시험하였다. 데이터를 표 7에 나타낸다.

[0271] 실시예 47

[0272] 본 실시예에서는, 실시예 18의 라미네이트를 상기 주어진 방법에 따라 공기 투과율에 대하여 시험하였다. 데이터를 표 7에 나타낸다.

[0273] 실시예 48

[0274] 본 실시예에서는, 실시예 17의 라미네이트를 상기 주어진 방법에 따라 공기 투과율에 대하여 시험하였다. 데이터를 표 7에 나타낸다.

[0275] 실시예 17의 직물을 공기 투과율 및 수증기 이송에 대하여 단독으로 시험하였다.

표 7

[0276]

	MVT (g/m ² , 24 시간)	공기 투과율 (cfm)	공기 투과율 (ccs)
직물만	1334	196	386
실시예 45	247		
실시예 46	296		
실시예 47		0.23	0.45
실시예 48		0.32	0.63

[0277] 본 발명을 예시적인 방식으로 기재하였지만, 사용된 용어는 한정이라기 보다는 단어 또는 표현의 본질이기를 의도함이 이해되어야 한다. 또한, 본 발명을 몇 가지 예시적인 구현예를 들어 기재하였지만, 당업자는 이러한 기재를 다른 가능한 본 발명의 변형에 쉽게 적용할 수 있을 것임이 잘 인식되어야 한다.

부호의 설명

[0278]

10a: 수성 분산액

10b: 수성 분산액

11a: 경로

11b: 경로

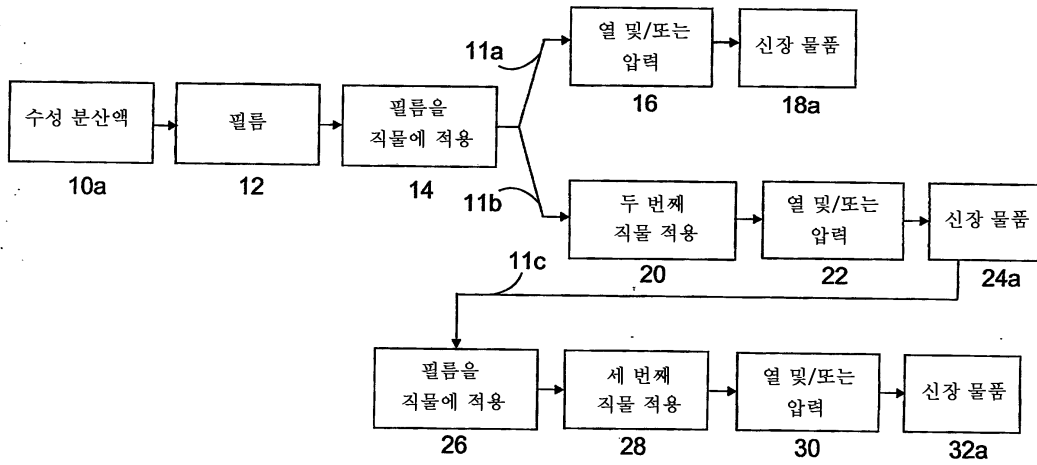
11c: 경로

12: 필름

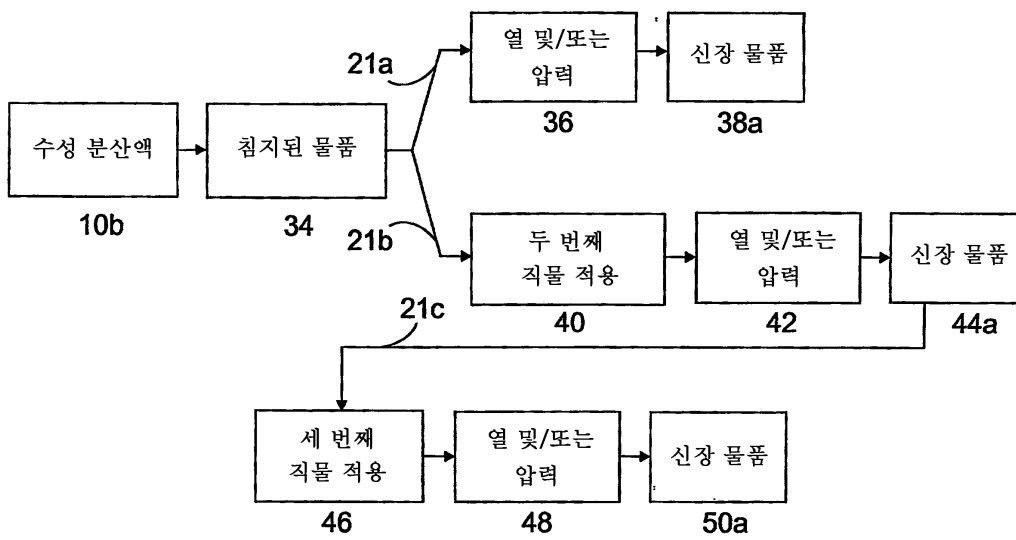
14: 스판텍스 질물

도면

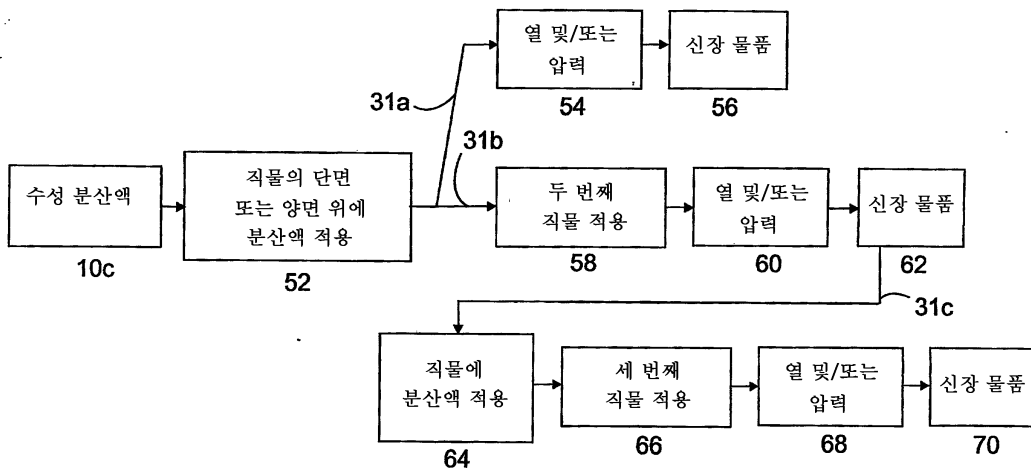
도면1



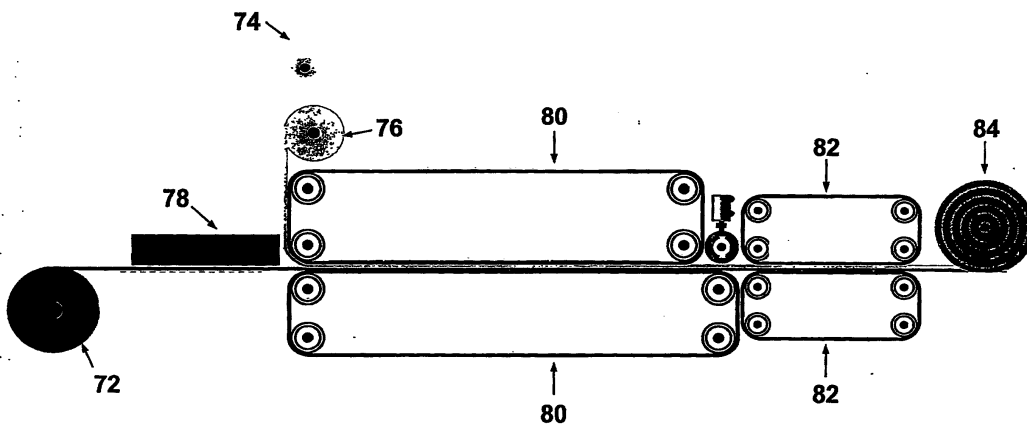
도면2



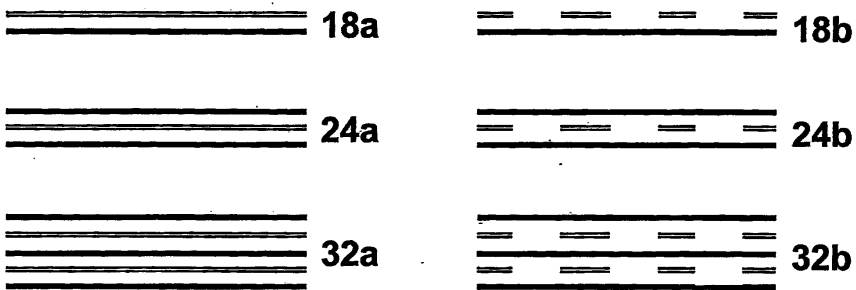
도면3



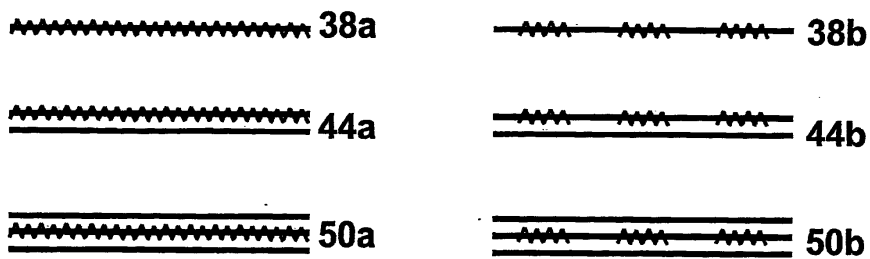
도면4



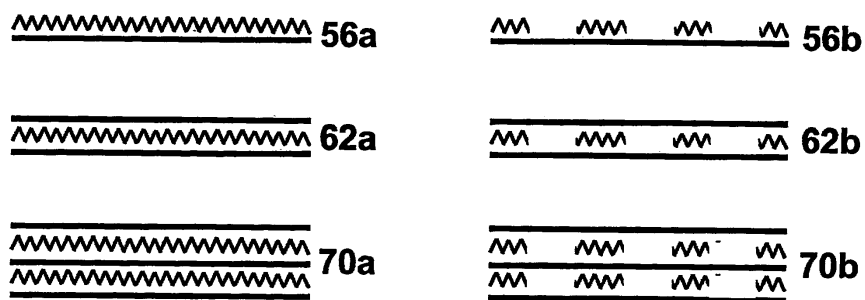
도면5



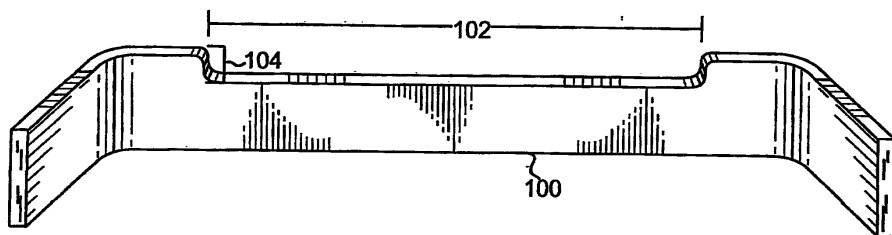
도면6



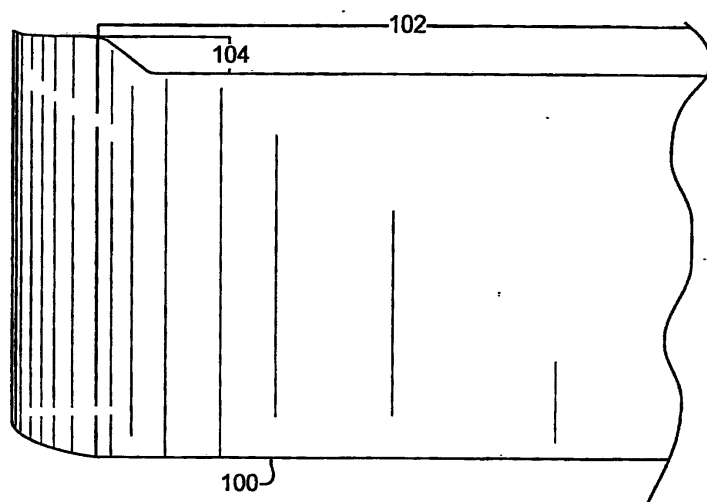
도면7



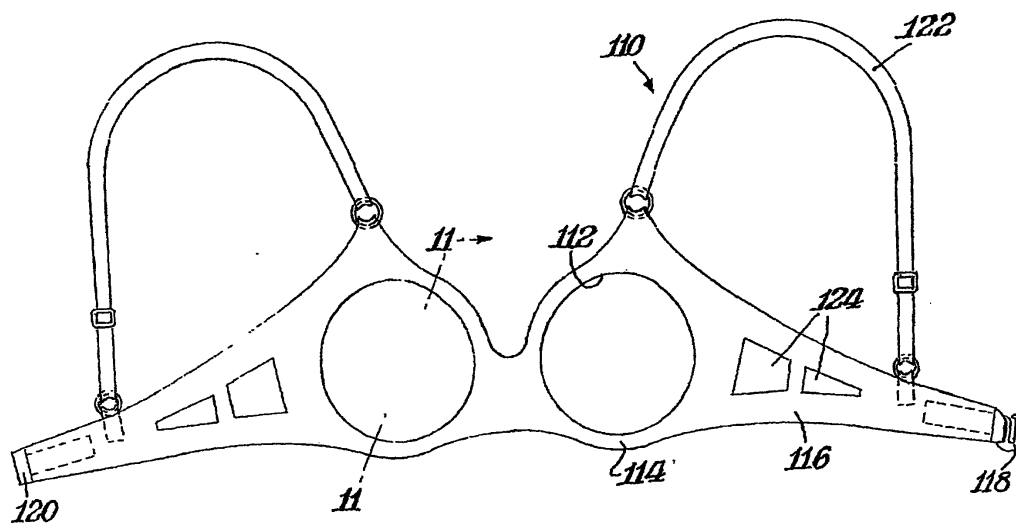
도면8



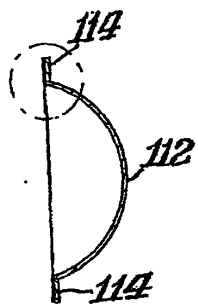
도면9



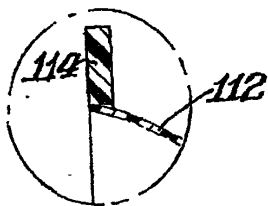
도면10



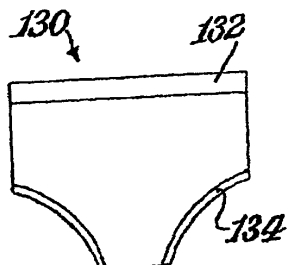
도면11



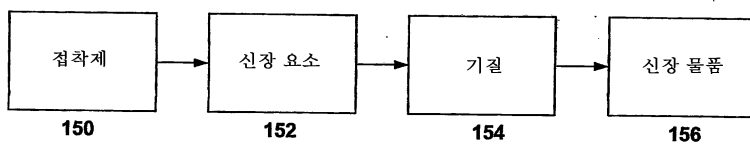
도면12



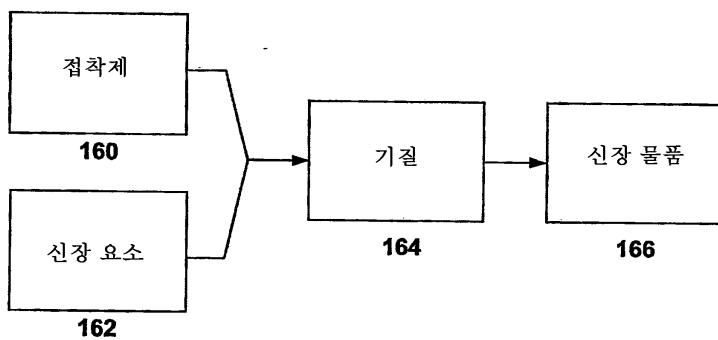
도면13



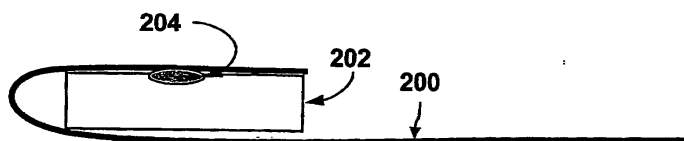
도면14



도면15



도면16



도면17

