



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월26일

(11) 등록번호 10-2402240

(24) 등록일자 2022년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01) C08G 18/34 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01) D06M 15/568 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 18/10 (2013.01)

C08G 18/0823 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7006603

(22) 출원일자(국제) 2017년04월25일

심사청구일자 2020년04월27일

(85) 번역문제출일자 2019년03월06일

(65) 공개번호 10-2019-0036558

(43) 공개일자 2019년04월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/029360

(87) 국제공개번호 WO 2018/034709

국제공개일자 2018년02월22일

(30) 우선권주장

62/376,003 2016년08월17일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W02015194672 A1\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

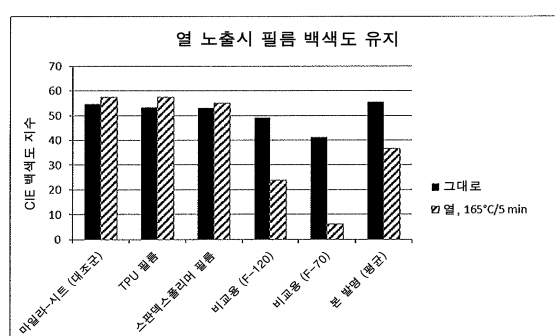
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 수성 폴리우레탄 분산액, 예비중합체, 이로부터 제조된 성형품

## (57) 요약

예비중합체, 이로부터 제조된 수성 폴리우레탄 분산액, 개선된 백색도 유지 및 인장 강도를 갖는 상기 수성 폴리우레탄 분산액을 포함하는 성형품, 및 성형품에서의 이들의 사용 방법이 제공된다.

## 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08G 18/2825* (2013.01)

*C08G 18/348* (2013.01)

*C08G 18/4854* (2013.01)

*C08G 18/6692* (2013.01)

*C08G 18/758* (2013.01)

*D06M 15/568* (2013.01)

(72) 발명자

**리우 홍**

미국 22980 버지니아주 웨인즈보로 애브너 레인  
172

**랑게 로라**

미국 19808 텔라웨어주 월밍턴 센터빌 로드 2801  
리틀 폴즈 센터 3

**리아오 티아니**

미국 19317 펜실베이니아주 채즈 포트 매그놀리아  
웨이 5

**비사 코피**

미국 19702 텔라웨어주 뉴어크 오클랜드 드라이브  
89

(56) 선행기술조사문헌

JP2012077255 A

JP2015004040 A

JP2015168713 A

KR1020150054913 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

수성 폴리우레탄 분산액으로서,

글리콜, 지방족 디이소시아네이트, 및 2,2-디메틸올프로피온산 (DMPA), 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올발레르산 및 2,2-디메틸올프로피온산 (DMPA) 개시된 카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 디올을 포함하며, 상기 글리콜 및 상기 디올 내 하이드록시 기에 대한 상기 지방족 디이소시아네이트 내 이소시아네이트 기의 비가 1.5 내지 1.9인, 예비중합체; 및

2-디메틸아미노-2-메틸-1-프로판올 (DMAMP)을 포함하는 중화제

를 포함하는, 수성 폴리우레탄 분산액.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 상기 분산액은 0.1% 미만의 트리에틸아민 (TEA)을 함유하는, 수성 폴리우레탄 분산액.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 지방족 디이소시아네이트는 4,4'-메틸렌 비스 (사이클로헥실 이소시아네이트)이고/거나, 상기 글리콜은 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜이고/거나, 상기 디올은 2,2-디메틸올프로피온산 (DMPA)인, 수성 폴리우레탄 분산액.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 예비중합체 kg당 밀리당량의 카복실산 기 (Meq 산/kg CG)의 농도 범위는 140 내지 250, 또는 150 내지 220인, 수성 폴리우레탄 분산액.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 수성 폴리우레탄 분산액을 기재에 도포하는 단계를 포함하는 성형품의 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 수성 폴리우레탄 분산액은 패딩, 코팅, 인쇄, 결합, 분무 또는 라미네이팅에 의해 상기 기재에 도포되고/거나, 상기 방법은 상기 기재에 도포하기 전에 상기 수성 폴리우레탄 분산액을 희석시키는 단계 및/또는 상기 수성 폴리우레탄 분산액을 경화시켜 건조된 수성 분산액을 형성하는 단계를 추가로 포함하고/거나, 상기 건조된 수성 분산액은 필름, 테이프, 또는 도트, 형상, 지그재그 또는 라인의 패턴인, 방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 수성 폴리우레탄 분산액은 연신 및 회복이 요구되는 기재, 또는 섬유 직물(textile fabric)에 도포되는, 방법.

#### 청구항 8

제5항의 방법에 의해 제조된 성형품.

#### 청구항 9

제8항의 성형품을 포함하는 물품.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 수성 폴리우레탄 분산액은 상기 물품의 이음매 또는 지지 영역에 적용되는, 물품.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 상기 물품은 상기 성형품이 적용된 경우 개선된 백색도 유지, 또는 개선된 인장 강도, 또는 개선된 내염소성을 갖고/거나, 60시간 동안 염소화된 환경에 노출시킨 후 40% 연신까지 모듈러스의 변화율이 15% 이상 감소되지 않고/거나, 100시간 동안 염소화된 환경에 노출시킨 후 40% 연신까지 모듈러스의 변화율이 15% 이상 감소되지 않는, 물품.

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

삭제

#### 청구항 20

삭제

#### 청구항 21

삭제

#### 청구항 22

삭제

#### 청구항 23

삭제

#### 청구항 24

삭제

#### 청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2016년 8월 17일자로 출원된 미국 가출원 제62/376,003호의 이익을 주장한다. 이의 전체 내용은 본원에 참조로서 포함된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 예비중합체 및 이로부터 제조된 수성 폴리우레탄 분산액, 뿐만 아니라 이들 분산액으로부터 제조된 성형 물품 및 필름 및 성형 물품에서 사용하기 위한 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0005] 성형 의류는 착용자의 체형을 일시적으로 변형시켜 보다 세련된 모습을 갖도록 고안된다. 최근에는 패션 트렌드가 인체의 자연스러운 곡선을 더욱 강조하는 의류 및 의류 디자인을 채택하는 경향이 있으며 웨이프 웨어(shape wear)는 시장에서 증가 추세이다. 주요 용도는 속옷, 란제리, 청바지 및 우븐 팬츠(woven pant)와 같은 여성 의류이다. 많은 여성 소비자는, 예를 들어, 배를 날씬하게 하고, 허벅지를 조이고, 엉덩이를 들어올리는 성형 진과 같이 그녀의 최상의 피쳐(feature)를 강조하면서 그녀의 체형을 향상시키는 편안한 의복을 찾는다. 이러한 의복은 착용자의 외모와 자부심을 향상시킨다.
- [0006] 성형을 위한 현재 기술은 주로, 긴 플롯 스티치(float stitch), 더 높은 데니어 또는 탄성 섬유의 높은 드래프트를 갖는 상이한 원사 루프 구조를 사용하거나; 또는 전략적으로 선택된 영역에서 특별한 실루엣 패턴을 적용하기 위해 사용된다. 다른 통상적인 관행은 기본 직물로 바느질된 직물 또는 패드의 제2 층을 도입하거나 탄성이 상이한 직물을 선택하고, 상이한 위치에서 함께 바느질되는 것을 포함한다. 예를 들어, 미국 특허 7,950,069, 7,341,500, 및 7,945,970, W02013/154445 A1, 미국 특허 출원 공보 번호 2010/0064409A1 및 2011/0214216A1, GB2477754A 및 EP 0519135B1을 참조한다. 하나의 디자인에서는, 단단한 패널을 배의 앞에 진의 내부에 추가하여 복부가 가늘어 보이게 하는 것을 돕는다. 또 다른 디자인에서는, 착용자의 시각적 엉덩이 윤곽을 들어올리고 향상시키기 위해 패딩 또는 스폰지 조각을 바지에 삽입한다. 그러나, 이러한 모든 디자인 및 방법은 착용자의 편안함을 손상시키고 종종 의류 표면에서 알아볼 수 있다.
- [0007] 폴리우레탄 (폴리우레탄우레아 포함)은 섬유 직물(textile fabric)을 포함하는 다양한 기재에 대한 접착제로 사용할 수 있다. 전형적으로, 그러한 폴리우레탄은 완전하게 형성된 비-반응성 중합체 또는 반응성 이소시아네이트-말단 예비중합체이다. 이러한 반응성 폴리우레탄 접착제는 종종 충분한 결합 강도를 발달시키기 위해 연장된 경화 시간을 요구하며, 이는 제조 공정에서 단점이 될 수 있다. 또한, 폴리우레탄의 이소시아네이트 기는 습기에 민감한 것으로 알려져 있어 저장 안정성을 제한하고 그러한 폴리우레탄을 포함하는 제품의 저장 수명을 감소시킨다. 전형적으로, 이러한 중합체는 완전히 형성되면 용매에 용해되거나 (용매 매개), 물에 분산되거나 (수인성) 또는 열가소성 고체 물질 (고온 용융물)으로 가공된다. 특히 솔벤트 기반의 접착제는 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 유해 공기 오염 물질(HAP) 배출을 줄이기 위해 끊임없이 강화되는 건강 및 환경 규제에 직면해 있다. 따라서, 종래의 용매계 제품의 대안이 필요하다.
- [0008] 핫-멜트 접착제는, 환경적으로 안전하고 필름으로 쉽게 적용되지만, 일반적으로 반복된 스트레치 사이클을 거칠 때 높은 경화 및 불량한 회복력을 갖는다. 따라서 개선이 필요하다.
- [0009] 이러한 결점을 극복하기 위해 수인성 폴리우레탄 접착제를 개발하기 위한 많은 시도가 있었다.
- [0010] 미국 특허 번호 5,270,433은 "(a) 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 폴리올 혼합물, (b)  $\alpha\alpha\alpha_1\alpha_1$ -테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트 (TMXDI)를 포함하는 다작용성 이소시아네이트의 혼합물, (c) 수용액에서 염을 형성할 수 있는 기능성 성분, 및 (d) 선택적으로,쇄-연장체의 반응 생성물을 함유하는 실질적으로 깨끗하고, 용매가 없는, 수성 한-성분 폴리우레탄 분산액을 포함하는 접착제 조성물"을 개시한다. 이 조성물로부터의 접착 필름은 TMXDI 상의 이소시아네이트 기의 비대칭 구조 및 입체 장애를 고려할 때 회복력이 낮고 내열성이 낮은 중합체의 하드 세그먼트에 강한 사슬간 우레아 수소 결합이 형성되는 것을 방지한다.
- [0011] 미국 특허 출원 공보 번호 2004/0014880 A1은 우수한 코팅성, 접착 강도 및 내열성을 갖는 것으로 언급된 습식 및 건식 라미네이션에서 접착제 결합용 수성 폴리우레탄 분산액을 개시한다. 이 분산액은 상당량의 유기 용매인 메틸 에틸 케톤(MEK)을 함유한다.
- [0012] 미국 특허 출원 공보 번호 2003/0220463 A1은 N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 유기 용매를 함유하지 않는 폴리우레탄 분산액을 제조하는 방법을 개시한다. 그러나, 이 조성물은 메틸렌 비스(4-페닐이소시아네이트)(4,4'-MDI)와 같은 유리 디이소시아네이트 종이 낮은 예비중합체로 제한된다. 유리 디이소시아네이트가 낮은 그러한 예비중합체를 제조하는 공정은 복잡하다 (미국 특허 번호 5,703,193에 개시됨). 이러한 공정은 또한 자유 디이소시아네이트의 짧은 경로 중류를 필요로 하므로 폴리우레탄 분산액을 제조하기 위한 예비중합체를 제조하는 데 경제적이지 않다.
- [0013] 미국 특허 번호 4,387,181은 카복실기-함유 옥심-차단된 이소시아네이트-말단 예비중합체와 폴리아민과의 반응에 의해 제조된, N-메틸피롤리돈(NMP) 용매를 함유하는 안정한 수성 폴리우레탄 분산액을 개시한다. 예비중합체는 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI) 또는 톨루엔 디이소시아네이트

(TDI)와 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올 및 디하이드록시 알칸산과의 반응에 의해 제조된다. 옥심-차단된 이소시아네이트 기는 60 내지 80℃에서 6 내지 18시간 내에 폴리아민과 반응할 수 있다. 분산액은 저장시 안정하고, 분산액으로부터 형성된 필름은 좋은 인장 특성을 갖는다. 그러나, 이 분산액은 여전히 유기 용매를 가지고 있으며, 필요한 경화 시간이 길어질수록 실제로 직물 결합 및 라미네이션에 적합하지 않다.

[0014] 미국 특허 번호 5,563,208은 차단된 이소시아네이트 기를 갖는 우레탄 예비중합체 및 60 내지 400의 분자량 범위 내의 폴리아민을, 1:0.9 내지 1:1.5의 차단된 이소시아네이트 기 대 1차 및/또는 2차 아민 기의 몰비로 포함하는, 본질적으로 용매가 없는 수성 폴리우레탄 분산액을 제조하기 위한 아세톤 공정을 기술한다. 이 분산액은 실온에서의 저장시 안정하며 코팅시 내열성 바인더를 제공한다. 긴 경화 시간 (최대 30분)이 요구되는데, 이는 여전히 직물 결합 및 접착에 적합하지 않다. 또한, 아세톤 공정은 아세톤을 분산액으로부터 제거하기 위해 추가의 증류 단계를 필요로 하므로, 이 공정을 덜 경제적으로 만든다.

[0015] 미국 특허 번호 6,586,523은 부분적으로 차단되고 부분적으로 연장된 이소시아네이트 기를 갖는 예비중합체, 및 1차 또는 2차 아미노 및/또는 하이드록실 기와 함께 32 내지 500의 분자량을 갖는 과량의 다작용성 화합물을 포함하는, 사이징제(sizing agent)용 자기-가교 결합 폴리우레탄 분산액을 제조하기 위한 아세톤 공정을 기술한다. 이러한 분산 조성물은 경화 시간을 어느 정도 감소시키지만, 아세톤을 제거하기 위한 추가적인 증류 단계가 필요하기 때문에 여전히 결합이 있다.

[0016] 미국 특허 번호 6,555,613은 800 내지 14,000의 수 평균 분자량 (Mn), 0.0 내지 3.0 몰/kg의 분지도, 및 1 몰당 2.0 내지 6.0의 이소시아네이트 기능성을 갖는 반응성 폴리우레탄의 용매가 없는, 수성 분산액을 기술한다. 폴리우레탄은 폴리 에스테르 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 폴리 이소시아네이트 부가물로부터, 중합체 사슬에 혼입된 중화 후 음이온-형성 단위 및 저 분자량 폴리올, 및 가교 결합을 위해 추가로 반응할 수 있는 차단된 이소시아네이트 기로 제조된다. 이러한 분산액의 결과는 경질의, 광택이 있는 탄성 코팅 물질이지만, 이러한 코팅 물질은 신축 직물과 함께 사용되는 접착제에 요구되는 탄성 특징 및 연신/회복 특성을 갖지 않는다.

[0017] 차단된 이소시아네이트 말단기를 갖는 완전하게 형성된 폴리우레탄우레아를 포함하는 폴리우레탄우레아 필름 및 테이프와 같은 중합체 조성물은 미국 특허 번호 7,240,371에 개시되어 있다. 이러한 조성물은 적어도 하나의 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올, MDI 이성질체의 혼합물 및 디올을 포함하는 예비중합체의 용매가 없는 시스템에서 제조된다.

[0018] 미국 특허 번호 9,346,932는 적어도 하나의 폴리에테르, 폴리에스테르, 또는 폴리카보네이트 폴리올, MDI 이성질체의 혼합물, 및 디올을 포함하는 예비중합체의 용매가 없는 시스템에서 제공되는 수성 폴리우레탄 분산액 및 이로부터 형성된 3차원 성형품을 개시한다.

[0019] Carmen, C. 등은 특허 EP 2280619B1에서 의복 가장자리에 중합체 조성물을 가하여 의복 가장자리 밴드를 추가하고, 라미네이트 직물을 형성하기 위해 브래지어와 같은 의류에 필름을 추가하는 방법을 개시하며, 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 2009/0181599A1은 함께 부착되거나 결합된 적어도 하나의 직물 층 및 적어도 하나의 중합체 층을 포함하는, 다층 구조를 갖는 직물 라미네이트 또는 직물 밴드를 개시한다.

[0020] 중합체 조성물의 다른 예는 Bemis로부터 상업적으로 입수할 수 있는 것과 같은 폴리우레탄 테이프, 및 상품명 VISTAMAXX로 ExxonMobil로부터 상업적으로 입수할 수 있는 것과 같은 필름으로 성형될 수 있는 폴리올레핀 수지이다. 이들 필름은 열을 가해 직물에 접착될 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

### 과제의 해결 수단

[0021] 개요

[0022] 본 발명의 한 측면은 수성 폴리우레탄 분산액에 사용하기 위한 예비중합체에 관한 것이다. 예비중합체는 글리콜, 지방족 디이소시아네이트 및 디올을 포함한다. 일 구현예에서, 예비중합체는 1-헥산올을 추가로 포함한다. 글리콜 및 디올 내 하이드록시 기에 대한 지방족 이소시아네이트 내 이소시아네이트 기의 비는 약 1.30 내지 약 2.20, 또는 약 1.30 내지 약 2.00이다. 예비중합체 kg당 밀리당량의 카복실산 기 (MEQ 산/kg CG)의 농도



범위는 약 140 내지 약 250 또는 약 150 내지 약 220이다.

- [0023] 본 발명의 또 다른 측면은 글리콜, 지방족 이소시아네이트, 및 디올, 및 임의로 1-헥산올을 포함하는 예비중합체를 포함하는 수성 폴리우레탄 분산액에 관한 것이다. 수성 폴리우레탄 분산액은 물, 중화제, 계면활성제, 소포제, 향산화제 및/또는 증점제를 추가로 포함할 수 있다. 중화제는 트리에틸아민 (TEA) 및/또는 2-디메틸아미노-2-메틸-1-프로판올 (DMAMP)일 수 있다.
- [0024] 본 발명은 또한 산화 변색에 대한 내성이 개선되고, 인장 특성, 예를 들어, 인성(tenacity), 하중력 및 하중 제거력(load and unload power), 및 연신 및 회복력이 개선된 이들 수성 폴리우레탄 분산액으로부터 유래된 성형품, 예를 들어, 필름에 관한 것이다. 성형품은 개선된 연신 또는 장력이 요구되는 영역의 기재에 적용될 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 또 다른 측면은 기재에 수성 폴리우레탄 분산액을 적용하고, 상기 기재에 수성 폴리우레탄 분산액을 경화시키는 단계를 포함하는 성형품의 제조 방법에 관한 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 열 노출 후 6개의 필름 샘플에 대한 필름 백색도 유지를 나타내는 막대 그래프이다.
- 도 2는 UV 노출 후 6개의 필름 샘플에 대한 필름 백색도 유지를 나타내는 막대 그래프이다.
- 도 3은 NO<sub>2</sub> 노광 후 6개의 필름 샘플에 대한 필름 백색도 유지를 나타내는 막대 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명에 속하는 수성 폴리우레탄 분산액은 또한 본 명세서에 개시되는 특정 우레탄 예비중합체로부터 제공된다. 수성 폴리우레탄 분산액 및 예비중합체는 유기 용매 또는 공용매, 알킬 에톡실레이트 또는 유기주석 촉매를 함유하지 않는다. 섬유 직물을 포함하여 기재에 수성 폴리우레탄 분산액의 도포에 의해 생성된 필름을 포함하는 성형품도 개시된다. 분산액은 패딩, 코팅, 인쇄, 결합, 라미네이팅 또는 다른 처리 방법에 의해 도포된 다음 약 1 내지 약 5분의 체류 시간으로 경화 (또는 건조)될 수 있다. 건조시, 이러한 물품은 다른 장점들 중에서도 높은 연신 및 회복력, 개선된 염소 내성 및 개선된 백색도 유지를 나타낸다.
- [0028] 본원에서 사용되는 용어 "분산액"은 분산상이 미분된 입자로 구성되는 시스템을 지칭하며, 연속상은 액체, 고체 또는 기체일 수 있다.
- [0029] 본 명세서에서 사용되는 용어 "수성 폴리우레탄 분산액"은 탈이온수를 포함하는 물과 같은 수성 매질에 분산된 적어도 폴리우레탄 또는 폴리우레탄 우레아 중합체 또는 예비중합체 (예컨대 본 명세서에 기재된 폴리우레탄 예비중합체)를 함유하는 조성물을 지칭한다.
- [0030] 건조된 수성 폴리우레탄 분산액은, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 임의의 적절한 방법에 의해 경화 또는 건조를 실시한 수성 폴리우레탄 분산액이다. 건조된 수성 폴리우레탄 분산액은 성형품, 예를 들어, 필름의 형태일 수 있다.
- [0031] 본 명세서에서 사용되는 용어 "용매"는, 달리 언급하지 않는 한, 휘발성 유기 용매 (예를 들어 아세톤) 및 다소 덜 휘발성인 유기 용매 (예를 들어 MEK, 또는 NMP)를 포함하는 유기 용매를 포함하는 비-수성 매질을 지칭한다.
- [0032] 본 명세서에서 사용되는 용어 "실질적으로 용매가 없는" 또는 "실질적으로 용매가 없는 시스템"은 조성물 또는 분산 성분의 대부분이 용매에 용해되거나 분산되지 않은 조성물 또는 분산액을 지칭한다.
- [0033] 본 명세서에서 사용되는 용어 "성형품"은, 예를 들어, 필름, 테이프, 도트(dot), 웹(web), 스트라이프(stripe), 비드, 및 포음을 포함하는 다수의 대상 중 하나를 지칭할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 성형품은 필름이다. 필름은 임의의 형상의 시트 재료를 기술할 수 있으며, 건조된 수성 폴리우레탄 분산액의 길이 및 폭을 갖는 층 (또는 층들)일 수 있으며, 이는 지지를 위해 기재에 적용될 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 필름은 연속적이거나 불연속적인 것, 성형된 것 또는 유리-형태일 수 있다. 일 구현예에서, 필름은 실질적으로 2차원 및/또는 비교적 평평할 수 있다. 테이프는 좁은 스트립 형태의 필름을 기술할 수 있다. 필름은 테이프 형태일 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "성형품"은 건조될 수 있는, 본 명세서에 기재된 폴리우레탄 예비중합체를 함유하는 수성 폴리우레탄 분산액을 포함하는 층이며, 이는 기재 또는 이형지에 적용되어 접착 및/또는 경질 또는 탄성 물품을 형성하기 위해 사용될 수 있다.

- [0034] 물품은 성형된 기재 또는 섬유 직물이다. 상기 물품은 의복일 수 있다. 상기 물품은 바람직하게는 성형품의 형태일 수 있는 건조 수성 폴리우레탄 분산액, 및 부분적으로 본 명세서에 기재된 바와 같은 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품의 적용으로 인해 적어도 하나의 탄성 특성을 갖거나 갖지 않을 수 있는 기재, 예를 들어, 섬유 직물을 포함한다. 물품은 1차원, 2차원 및/또는 3차원과 같은 임의의 적합한 구성일 수 있다.
- [0035] 본 명세서에서 사용되는 용어 "좁은 스트립"은 길이가 폭의 적어도 2배인 폭 및 길이를 갖는 형상을 지칭한다. 길이는 다양할 수 있으며 적용되는 의복의 크기에 좌우된다.
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 용어 "섬유 직물"은 편물, 직물 또는 부직포 재료를 지칭한다. 편직물은 플랫 니트(flat knit), 환 편물(circular knit), 날실 니트(warp knit), 좁은 엘라스틱(narrow elastic) 및/또는 레이스일 수 있다. 직조된 직물은 임의의 구성, 예를 들어 세틴, 능직, 평직, 옥스포드 직조(oxford weave), 바스켓 직조(basket weave) 및/또는 좁은 엘라스틱일 수 있다. 부직포 재료는 멜트블로운(meltblown), 스펠 본드(spunbonded), 카디드 섬유-기반 스테이플 웹(carded fiber-based staple web) 등일 수 있다.
- [0037] 본 명세서에서 사용되는 용어 "기재"는 성형품 또는 수성 폴리우레탄 분산액을 적용할 수 있는 임의의 물질을 지칭한다. 기재는 섬유와 같이 실질적으로 1차원일 수 있거나, 평면 시트와 같이 2차원일 수도 있거나, 3차원 물품 또는 범피 시트(bumpy sheet)일 수 있다. 예를 들어, 평면 시트는 섬유 직물, 종이, 플로키드 물품(flocked article) 및/또는 웹을 포함할 수 있다. 예를 들어, 3차원 물품은 가죽 및/또는 포움을 포함할 수 있다. 다른 기재는 목재, 종이, 플라스틱, 금속, 및 콘크리트, 아스팔트, 체육관 바닥재 및 플라스틱 칩과 같은 복합재를 포함할 수 있다.
- [0038] 본 명세서에서 사용되는 용어 "경질 원사(hard yarn)"는 실질적으로 비-탄성인 원사를 지칭한다.
- [0039] 본 명세서에서 사용되는 용어 "성형된" 물품은 물품 또는 성형품의 형상이 열 및/또는 압력의 인가에 의하여 변경하는 프로세스를 지칭한다.
- [0040] 본 명세서에서 사용되는 용어 "유래된"은 다른 대상으로부터 물질을 형성하는 것을 지칭한다. 예를 들어, 성형품은 건조된 수성 분산액으로부터 유래될 수 있다.
- [0041] 본 명세서에서 사용되는, 탄성률로도 알려진 용어 "모듈러스"는 직물의 강도의 척도이다.
- [0042] 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산액에 사용하기 위한 예비중합체는 글리콜, 지방족 디이소시아네이트 및 디올을 포함한다.
- [0043] 본 명세서에 개시된 예비중합체를 제조하기 위한 출발 물질로서 적합한 글리콜 성분은 폴리카보네이트, 및 폴리 에스테르, 폴리카보네이트 글리콜, 폴리에테르 글리콜, 폴리에스테르 글리콜을 포함한다.
- [0044] 사용될 수 있는 폴리에테르 글리콜의 예로는, 비제한적으로, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 트리메틸렌 옥사이드, 테트라하이드로푸란, 및 3-메틸테트라하이드로푸란의 개환 중합 및/또는 공중합으로부터, 또는 각 분자 내에 12개 미만의 탄소 원자를 갖는 다가 알코올, 바람직하게는 디올 또는 디올 혼합물, 예를 들어, 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-도데칸디올의 축합 중합으로부터의 2개 이상의 하이드록실기를 갖는 글리콜을 포함한다. 선형, 이작용성 폴리에테르 폴리올이 바람직하고, 분자량이 약 1,700 내지 약 2,100인 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜, 예컨대 2의 작용성을 갖는 Terathane® 1800 (Invista)이 일 구현예에서 사용된다.
- [0045] 사용될 수 있는 폴리에스테르 폴리올의 예는 각 분자 내에 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 저 분자량의, 지방족 폴리카복실산 및 폴리올의 축합 중합에 의해 제조된 2개 이상의 하이드록시기를 갖는 에스테르 글리콜, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 폴리카복실산의 예는 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산, 운데칸디카복실산 및 도데칸디카복실산이다. 폴리에스테르 폴리올을 제조하기 위해 적합한 폴리올의 예로는 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-도데칸디올이 있다. 용융 온도가 약 5°C 내지 50°C인 선형, 이작용성 폴리에스테르 폴리올이 일 구현예에서 사용된다.
- [0046] 사용될 수 있는 폴리카보네이트 폴리올의 예로는 각 분자 내에 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 저 분자량의, 포스젠, 클로로포름산 에스테르, 디알킬 카보네이트 또는 디알릴 카보네이트 및 지방족 폴리올의 축합 중합에 의해 제조된 2개 이상의 하이드록시기를 갖는 카보네이트 글리콜, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리카보네이트 폴리올을 제조하기 위해 적합한 폴리올의 예로는 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디

올, 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-도데칸디올이 있다. 용융 온도가 약 5℃ 내지 50℃인 선형 이작용성 폴리카보네이트 폴리올이 일 구현예에서 사용된다.

[0047] 일 구현예에서, 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 60%, 적어도 약 65%, 또는 적어도 약 70%의 글리콜을 함유한다. 또 다른 구현예에서, 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 약 60% 내지 약 85%, 약 65% 내지 약 80%, 약 68% 내지 약 78%, 또는 약 70% 내지 약 77%의 글리콜을 함유한다.

[0048] 임의의 지방족 디이소시아네이트가 본원에서 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 이소시아네이트는 디사이클로헥실 메탄 디이소시아네이트이고, 바람직하게는 그의 이성질체의 혼합물을 포함한다. 적합한 이소시아네이트 성분의 일례는 디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트 또는 4,4'-메틸렌 비스(사이클로헥실 이소시아네이트)("PICM") 예컨대 Vestanate® H12MD1 (Evonik) 또는 Desmodur® W (Covestro)이다.

[0049] 일 구현예에서, 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 10%, 적어도 약 20%, 적어도 약 22%, 또는 적어도 약 24%의 이소시아네이트를 함유한다. 또 다른 구현예에서, 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 약 15% 내지 약 35%, 약 13% 내지 약 32%, 약 20% 내지 약 30%, 또는 약 22% 내지 약 27%의 이소시아네이트를 함유한다.

[0050] 본 명세서에 개시된 예비중합체를 제조하기 위한 또 다른 출발 물질로서 적합한 디올은 이소시아네이트와 반응할 수 있는 2개의 하이드록시 기 및 중화시 염을 형성할 수 있고 이소시아네이트와 반응하지 않는 적어도 하나의 카복실산 기를 갖는 적어도 하나의 디올을 포함한다. 카복실산 기를 갖는 디올의 예로는, 비제한적으로, 2,2-디메틸올프로피온산 (예컨대 GEO Specialty Chemicals의 DMPA® 및 Perstorp의 Bis-MPA), 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올발레르산, 및 DMPA 개시된 카프로락톤 예컨대 CAPA™ HC 1060 (Solvay)을 포함한다. 일 구현예에서, 상기 디올은 DMPA이다.

[0051] 일 구현예에서, 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 1%, 또는 적어도 약 2.2%, 또는 적어도 약 2.4%의 디올을 함유할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 약 1.5% 내지 약 3.5%, 약 2.0% 내지 약 3.0%, 약 2.2% 내지 약 2.8%, 또는 약 2.4% 내지 약 2.5%의 디올을 함유한다.

[0052] 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 60%의 글리콜, 적어도 약 10%의 이소시아네이트 및 적어도 약 1%의 디올을 함유할 수 있다. 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 70%의 글리콜, 적어도 약 20%의 이소시아네이트 및 적어도 약 2.2%의 디올을 함유할 수 있다. 상기 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 약 60% 내지 약 80%의 글리콜, 약 15% 내지 약 35%의 이소시아네이트, 및 약 1.5% 내지 약 3.5%의 디올을 함유할 수 있다.

[0053] 일 구현예에서, 예비중합체는 단일작용성 알코올, 예컨대 비제한적으로 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 1-헥산올을 추가로 포함한다. 상기 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 약 1% 미만, 약 0.6% 미만, 또는 약 0.5% 미만의 단일작용성 알코올을 함유할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 약 0.20% 내지 약 0.70%, 약 0.25% 내지 약 0.60%, 약 0.31% 내지 약 0.55%, 또는 약 0.31% 내지 약 0.51%의 단일작용성 알코올을 함유한다.

[0054] 일 구현예에서, 예비중합체는 1-헥산올을 추가로 포함한다. 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 약 1% 미만, 약 0.6% 미만, 또는 약 0.5% 미만의 1-헥산올을 함유할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 약 0.20% 내지 약 0.70%, 약 0.25% 내지 약 0.60%, 약 0.31% 내지 약 0.55%, 또는 약 0.31% 내지 약 0.51%의 1-헥산올을 함유한다.

[0055] 예비중합체가 1-헥산올을 함유하는 경우, 이는 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 60%의 글리콜, 적어도 약 10%의 이소시아네이트, 적어도 약 1%의 디올 및 약 1% 미만의 1-헥산올을 포함할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 70%의 글리콜, 적어도 약 20%의 이소시아네이트, 적어도 약 2.2%의 디올, 및 약 0.6% 미만의 1-헥산올을 포함한다. 예비중합체는, 상기 예비중합체의 총 중량을 기준으로, 약 60% 내지 약 80%의 글리콜, 약 15% 내지 약 35%의 이소시아네이트, 약 1.5% 내지 약 3.5%의 디올 및 약 0.20% 내지 약 0.70%의 1-헥산올을 함유할 수 있다.

[0056] 예비중합체는 NCO/OH 비, 이소시아네이트 기 대 하이드록시 기의 몰비가 약 1.30 내지 약 2.20, 약 1.30 내지

약 2.00, 약 1.40 내지 약 1.90, 또는 약 1.50 내지 약 1.85가 되도록 제형화될 수 있다. NCO 기는 이소시아네이트로부터 유래하고 OH 기는 글리콜 및 디올로부터 유래한다. NCO/OH 비율이 너무 낮으면 예비중합체 점도가 너무 높아서 분산될 수 없음을 알았다. 또한, 낮은 NCO/OH 비율은 본원에 개시된 건조된 수성 폴리우레탄 분산액의 필름에 대해 낮은 회복 능력을 초래한다. 반면, NCO/OH 비율이 너무 높으면 필름이 탄성 또는 연신 신도를 잃게 된다.

[0057] 예비중합체에 모놀(monol)을 첨가하면 분자량 성장을 제한할 때 점도가 감소하는 것으로 여겨진다. 예비중합체를 분산성으로 하기 위해서, 보다 낮은 점도가 바람직하다. 일 구현예에서, 점도는 40℃에서 약 3000 포이즈 미만, 바람직하게는 40℃에서 약 2500 포아스 미만, 보다 바람직하게는 40℃에서 약 2000 포이즈 미만이다. 점도는 40℃에서 약 3000 내지 약 500 포이즈, 40℃에서 약 2500 내지 약 600 포이즈, 또는 40℃에서 약 2000 내지 약 700 포이즈일 수 있다.

[0058] 예비중합체는 특정 Meq 산/kg CG를 갖도록 제형화될 수 있으며, 여기서 Meq는 예비중합체 또는 캡핑된 글리콜(CG)의 kg당 특정 작용기, 여기서는 카복실산의 밀리당량이다. 카복실산 기는 디이소시아네이트와 반응할 수 있는 2개의 하이드록시 기를 갖고, 디이소시아네이트와 반응할 수 없는 하나의 카복실산 기를 갖는 DMPA와 같은 디올로부터 유래한다. 예비중합체는 약 140 내지 약 250, 약 150 내지 약 230, 약 150 내지 약 220, 약 155 내지 약 220, 약 170 내지 약 190, 또는 약 185의 예비중합체 kg당 밀리당량의 카복실산 기의 농도 범위를 갖도록 제형화될 수 있다.

[0059] 중요하게는, 예비중합체 중의 산의 양은 예비중합체의 점도 및 예비중합체로부터 제조된 수성 분산액의 안정성에 기여한다. 예를 들어, 산 농도가 너무 높으면, 디올 농도가 높다는 것을 의미하며, 형성된 예비중합체는 점도가 높아서 물에 제대로 분산되어 작은 입자 크기의 균일한 분산액을 형성하지 못할 것이다. 산의 농도가 너무 낮으면, 중화 후에 적절한 친수성 부위를 제공하지 못할 것이며, 예비중합체로부터 제조된 수성 분산액은 안정하지 않을 것이다.

[0060] 일 구현예에서, 예비중합체는 약 1.30 내지 약 2.00, 또는 약 1.40 내지 약 1.90의 NCO/OH 비, 및 예비중합체 kg당 약 150 내지 약 220 밀리당량의 산 농도 범위, 예비중합체 kg당 약 155 내지 약 220 밀리당량, 또는 예비중합체 kg당 약 180 내지 약 190 밀리당량의 산 농도 범위를 가지도록 제형화될 수 있다. 이들 예비중합체로부터 제조 수성 분산액은 양호한 가공성 및 안정성을 가진다는 것을 발견하였고, 이들의 예비중합체로부터 제조된 수성 분산액으로부터 제조된 필름은 우수한 백색도 유지 및 탄성을 갖는다.

[0061] 예비중합체는 글리콜, 이소시아네이트 및 디올을 함께 한 번에 혼합하고, 모든 하이드록시 기가 실질적으로 소비되고 이소시아네이트 기의 원하는 % NCO가 달성될 때까지 충분한 시간 동안 약 50℃ 내지 약 100℃의 온도에서 반응시켜 제조될 수 있다. 또는, 이 예비중합체는 약 55℃에서 반응기에 용융된 글리콜을 충전한 다음, 디올 고체 입자가 글리콜에 분산 및 용해될 때까지 교반 및 순환시키면서 DMPA 고체 분말을 첨가함으로써 제조될 수 있다. 그 다음 용융된 이소시아네이트를 연속적으로 교반시키면서 반응기에 충전하고, 캡핑 반응은 계속 연속적으로 교반시키면서 약 90℃에서 240분 동안 일어난다. 선택적으로, K-KAT® XK-640 (King Industries Specialty Chemicals)과 같은 주석이 없는 촉매를 사용하여 예비중합체 형성을 촉진시킬 수 있다. 그 다음 형성된 점성 예비중합체를 샘플링하여 적정법을 통해 예비중합체의 이소시아네이트 기의 중량% (%NCO)를 측정함으로써 반응의 정도를 결정한다. 반응이 완료된 후의 %NCO의 이론값은 글리콜 MW가 1800인 것으로 가정하면 2.97이다. 결정된 %NCO 값이 이론값보다 높으면, 이론값에 도달하거나 %NCO 수가 일정해질 때까지 반응을 계속해야 한다. 일단 반응이 완료된 것으로 판단되면, 예비중합체의 온도는 85℃ 내지 90℃ 사이에서 유지된다. 중요하게도, 예비중합체는 본질적으로 용매가 없으며, 알킬 에톡실레이트 또는 유기주석 촉매를 함유하지 않는다. 예비중합체를 제조하기 위한 반응은 부반응을 피하기 위해 수분이 없는, 질소-블랭킷(nitrogen-blanketed) 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0062] 본 발명의 예비중합체는 수성 폴리우레탄 분산액을 제조하는데 사용될 수 있다. 수성 폴리우레탄 분산액은, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 30% 내지 약 55%, 또는 약 35% 내지 약 48%의 예비중합체를 함유할 수 있다.

[0063] 예비중합체는 수성 폴리우레탄 분산액이, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 25% 또는 적어도 약 30%의 글리콜, 적어도 약 5% 또는 적어도 약 10%의 이소시아네이트 및 적어도 약 1%의 디올을 함유하는 양으로 첨가될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 상기 예비중합체는 수성 폴리우레탄 분산액이, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 25% 내지 35%의 글리콜, 약 5% 내지 15%의 이소시아네이트, 및 약 0.5% 내지 약 1.5%의 디올을 함유하는 양으로 첨가될 수 있다. 추가의 구현예에서, 예비중합체는 수성 폴리



우레탄 분산액이, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 30%의 글리콜, 약 10%의 이소시아네이트, 및 약 1%의 디올을 함유하는 양으로 첨가될 수 있다.

[0064] 수성 폴리우레탄 분산액은 물, 중화제, 계면활성제, 소포제, 항산화제 및 증점제 중 하나 이상을 추가로 함유할 수 있다. 수성 폴리우레탄 분산액은 물, 중화제, 계면활성제, 소포제, 항산화제 및 증점제를 함유할 수 있다.

[0065] 일 구현예에서, 중합체 사슬을 따라 카복실산 기를 함유하는 예비중합체는 고속 분산기를 사용하여 다음을 포함하는 탈이온수 매질에 분산될 수 있다: 산과 이온성 염을 형성하는 적어도 1종의 중화제; 적어도 1종의 계면활성제 (이온성 및/또는 비이온성 분산제 또는 계면활성제); 및 선택적으로, 적어도 하나의 디아민 사슬 연장 성분. 또는, 중화제는 물 매질에 분산되기 전에 예비중합체와 혼합될 수 있다. 예비중합체가 분산되기 전, 도중 또는 후에 수성 매질에 적어도 하나의 거품억제제 및/또는 소포제 및 적어도 하나의 유동학적 개질제가 첨가될 수 있다.

[0066] 수성 폴리우레탄 분산액은, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 50%의 물, 적어도 약 1%의 계면활성제, 적어도 약 1%의 증점제, 약 1% 미만의 중화제, 약 1% 미만의 항산화제, 및 약 1% 미만의 소포제를 함유할 수 있다.

[0067] 물은, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 40% 내지 약 60%, 또는 약 50%로 존재할 수 있다.

[0068] 이 분산액에 사용되는 중화제는 산성 그룹을 염 그룹으로 전환시킬 수 있어야 한다. 예로는, 비제한적으로, 3차 아민 (예컨대 트리에틸아민 (TEA), N,N-디에틸메틸아민, N-메틸모르폴린, N,N-디이소프로필에틸아민, 2-디메틸아미노-2-메틸 1-프로판올 (DMAMP) 및 트리에탄올 아민) 및 알칼리 금속 수산화물 (예컨대 리튬, 나트륨 및 칼륨 수산화물)을 포함한다. 1차 및/또는 2차 아민은 또한 산 그룹의 중화제로서 사용될 수 있다. 중화도는 일반적으로 산 그룹의 약 60% 내지 약 140%, 예를 들어, 약 80% 내지 약 120% 범위이다. 중화제는, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0.5% 내지 약 0.9%로 존재할 수 있다.

[0069] 중화제는 TEA를 포함하거나, TEA 및 제2 중화제를 포함할 수 있다. 중화제는 TEA 및 DMAMP를 포함할 수 있다.

[0070] 중화제는 DMAMP를 포함할 수 있다. 수성 폴리우레탄 분산액은, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0.2% 내지 약 2.0%, 또는 약 0.5% 내지 약 1.5%의 DMAMP를 포함할 수 있다. 본원에 개시된 수성 폴리우레탄 분산액은 TEA가 없을 수 있다. 본 명세서에서 사용된 "이/가 없는(free from)"은, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0.01% 미만의 TEA, 바람직하게는 0.00%의 TEA가 존재한다는 것을 의미한다. 일 구현예에서, 수성 폴리우레탄 분산액은, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0.1% 미만의 TEA를 함유한다.

[0071] 중화제는 DMAMP 및 제2 중화제를 포함할 수 있으며, 여기서 제2 중화제는 TEA가 아니다. 제2 중화제는, 비제한적으로, 3차 아민 (N,N-디에틸메틸아민, N-메틸모르폴린, N,N-디이소프로필에틸아민, 2-디메틸아미노-2-메틸 1-프로판올 및 트리에탄올아민과 같은 TEA 이외의 것), 알칼리 금속 수산화물 (예컨대, 리튬, 나트륨 및 칼륨 수산화물), 1차, 2차 아민, 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 존재하는 경우, 수성 폴리우레탄 분산액은, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0.3% 내지 약 2.0%의 DMAMP, 및 약 0.1% 내지 약 1.0%의 제2 중화제를 포함할 수 있다. 수성 폴리우레탄 분산액은, 중화도를 60% 내지 140% 사이에서 유지하기 위해, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0.5% 내지 약 1.2%의 DMAMP, 및 약 0.2% 내지 약 0.8%의 제2 중화제를 포함할 수 있다.

[0072] 물은 예비중합체의 사슬 연장제로서 작용할 수 있다. 선택적으로, 에틸렌디아민 (EDA)과 같은 디아민이 공연장제(coextender)로 사용될 수 있다.

[0073] 계면활성제의 예로는, 비제한적으로, 음이온성, 양이온성 또는 비이온성 분산제 또는 계면활성제, 예컨대 알킬 디페닐옥사이드 디설포네이트, 나트륨 도데실 설페이트, 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 에톡실화 노니페놀 (nonyphenol), 및 라우릴 피리디늄 브로마이드를 포함한다. 계면활성제는, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 1.0% 내지 약 5.0%, 약 1.0% 내지 약 2.0%, 또는 약 1.0% 내지 약 1.5%로 존재할 수 있다.

[0074] 적합한 소포제의 예로는, 비제한적으로, 광유 및/또는 실리콘 오일 예컨대 BYK 012 및 Additive 65 (Dow Corning의 실리콘 첨가제) 및 Surfynol™ DF 110L (Air Products & Chemicals의 고 분자량 아세틸렌 글리콜 비이온성 계면활성제)를 포함한다. 소포제는, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0.1% 내지

약 1.0%, 약 0.1% 내지 약 0.5%, 또는 약 0.1% 내지 약 0.3%로 존재할 수 있다.

- [0075] 적합한 증점제의 예로는, 비제한적으로, Munzing에 의한 Tafigel PUR 61과 같은 폴리우레탄, 소수성으로-개질된 에톡실레이트 우레탄 (HEUR), 소수성으로-개질된 알칼리 팽창성 에멀전 (HASE), 및 소수성으로-개질된 하이드록시-에틸 셀룰로스 (HMHEC)를 포함한다. 증점제는, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 1.0% 내지 약 5.0%, 약 1.0% 내지 약 2.0%, 또는 약 1.0% 내지 약 1.5%로 존재할 수 있다.
- [0076] 향산화제의 예로는, 비제한적으로, 힌더드 페놀, 예컨대 Irganox 245 (BASF) 또는 Cyanox 1790 (Cytec)를 포함한다. 향산화제는, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0.3% 내지 약 1.0%, 약 0.5% 내지 약 1.0%, 또는 약 0.5% 내지 약 0.8%로 존재할 수 있다.
- [0077] 또한, 에틸렌 디아민과 유사한 물질을 포함하는 디아민은 물 대신 디아민 사슬 연장제로서 사용될 수 있다. 적합한 디아민 사슬 연장제의 예로는 다음을 포함한다: 1,2-에틸렌디아민, 1,4-부탄디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,2-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1,2-사이클로헥산디아민, 1,4-사이클로헥산디아민, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실아민), 이소포론 디아민, 2,2-디메틸-1,3-프로판디아민, 메타-테트라메틸크실렌디아민, 및 분자량이 500 미만인 Jeffamine® (Texaco).
- [0078] 수성 폴리우레탄 분산액 또는 예비중합체에 선택적으로 포함될 수 있는 기타 첨가제는 다음을 포함한다: 향산화제, UV 안정제, 실리콘, 광유, 착색제, 안료, 광택 방지제, 가교 결합제, 상 변화 물질 (예를 들어, Outlast Technologies, Boulder, Colorado에서 시판되는 Outlast®), 향균제, 미네랄 (예를 들어, 구리), 마이크로캡슐화된 웰빙 첨가제 (예를 들어, 알로에 베라, 비타민 E 겔, 알로에 베라, 해초 다시마, 니코틴, 카페인, 향기 또는 아로마), 나노입자 (예를 들어, 실리카 또는 탄소), 탄산칼슘, 난연제, 점착방지 첨가제, 염소 분해 방지 첨가제, 비타민, 의약품, 향료, 전기 전도성 첨가제, 및/또는 염료 보조제(예를 들어, E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware에서 시판되는 Methacrol®). 예비중합체 또는 수성 분산액에 첨가될 수 있는 다른 첨가제는 접착 촉진제, 내구성 개선제, 모듈러스 개질제, 텍스처제(texturing agent), 점착 부여제, 정전기 방지제, 크레이터 방지제(anti-cratering agent), 크롤 방지제(anti-crawling agent), 형광 증백제, 유착제, 전기전도성 첨가제, 발광 첨가제, 유동 및 레벨링제, 동결 융해 안정제, 윤활제, 유기 및 무기 충전제, 보존제, 텍스처제, 감열변색 첨가제(thermochromic additive), 방충제 및 습윤제, 및 당해 분야의 숙련가가 원하는 이익 및 특성을 달성하기 위해 사용하는 것으로 공지된 다른 첨가제를 포함한다.
- [0079] 일 구현예에서, 광택제거제, 예컨대 이산화티탄이 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가될 수 있다. 원하는 특성을 부여하기 위해 당업계에 공지된 임의의 바람직한 양을 첨가할 수 있다. 예를 들어, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0.2% 내지 약 10%의 광택제거제를 첨가할 수 있다.
- [0080] 이러한 선택적 첨가제는, 공정이 허용하는 한, 예비중합체가 분산되기 전, 도중 또는 후에 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가될 수 있다. 유기 용매는 수성 분산액에 아무때나 첨가되지 않는다.
- [0081] 일 구현예에서, 분산액은 회전자/고정자 고속 분산기를 사용하여 예비중합체의 첨가에 의해 제조될 수 있다. 상기에서 제조된 예비중합체를 직접 분산기 헤드로 옮기고, 바람직하게는 적어도 계면활성제, 중화제, 향산화제 및 거품 조절제를 함유하는 탈이온수에 고 전단력 하에 분산시킨다. 트랜스퍼 라인 및 반응기에서의 손실을 보상하기 위해 분산 레시피에 필요한 것보다 약간 더 많은 예비중합체가 필요하다. 일단 예비중합체의 첨가가 완료되면, 증점제가 첨가될 수 있다.
- [0082] 본 발명의 범위 내에 있는 수성 폴리우레탄 분산액은 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 약 30 중량% 내지 약 50 중량%, 약 30 중량% 내지 약 45 중량%, 또는 약 35 중량% 내지 약 46 중량%의 고형분 함량을 가질 것으로 기대되어야 한다. 본 발명의 범위 내에 있는 수성 폴리우레탄 분산액의 점도는 처리 및 적용 요건에 따라 약 10 센티포이즈 내지 약 100,000 센티포이즈로 넓은 범위에서 변화될 수 있다. 예를 들어, 일 구현예에서, 점도는 약 500 센티포이즈 내지 약 30,000 센티포이즈의 범위에 있다. 점도는, 상기 수성 폴리우레탄 분산액의 총 중량을 기준으로, 약 0 내지 약 5.0 중량%와 같이, 적절한 양의 증량제를 사용함으로써 변화될 수 있다.
- [0083] 본 명세서에 개시된 수성 폴리우레탄 분산액은 다른 분산액, 특히 지방족 이소시아네이트 대신, 방향족 이소시아네이트를 함유하는 것에 비해 제조 이점을 갖는다. 이는 주로 지방족 이소시아네이트 대 방향족 이소시아네이트의 반응성 때문이다. 본 명세서에 개시된 수성 폴리우레탄 분산액에 사용되는 지방족 이소시아네이트는 예비중합체가 물에 분산될 때 훨씬 더 느리게 반응하여 점성 예비중합체가 미세한 액적으로 분해될 수 있는 적절한 시간을 허용한다. 따라서, 분산액은 더 작고 보다 균일한 입자를 가지며, 이는 온라인 여과 시스템에 의해 쉽게 여과될 수 있다. 방향족 이소시아네이트가 대신 사용되면, 분산액은 물에서 빠르게 반응하고, 예비중합체 액적

이 작은 입자로 부서지기 전에 고형화될 수 있다. 이는 분산액에 다량의 그릿(grit)을 남겨 둬으로써 수율과 생산성을 감소시키는 오프라인 여과가 필요하다.

[0084] 건조시, 본 발명의 건조된 수성 폴리우레탄 분산액은 연신 및 회복력이 높은 연속적인 탄성 필름을 형성할 수 있음이 밝혀졌다. 필름 및 직물이 다공성 물질이라는 것을 감안할 때, 필름 또는 분산액은 성형품의 직물을 부분적으로 또는 완전히 함침시킬 수 있음을 알 수 있다. 예를 들어, 건조된 수성 폴리우레탄 분산액은 주변 층으로부터 부분적으로 분리된 층을 형성할 수 있거나, 주변 층 또는 층들로 완전히 전사되어 구별될 수 있는 별도의 필름 층 없이 일체화된 물품을 형성할 수 있다.

[0085] 또한, 수성 폴리우레탄 분산액은 황변 및 가수분해에 내성이다. 특히, 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산액, 및 그로부터 제조된 성형품은 방향족 이소시아네이트를 함유하는 것과 같은 당업계에 공지된 다른 분산액으로부터 제조된 다른 필름 또는 물품과 비교하여 개선된 백색도 유지 (산화 변색 (또는 황변)에 대한 개선된 내성이라고도 함)를 갖는 것으로 밝혀졌다. 이는 황변 또는 변색이 의류 및 소비재에 특히 부적당하기 때문에 소비재에서 특히 중요하다.

[0086] CIE 백색도 지수 값(whiteness index value)은 실외 일광을 나타내는 D65 조명을 사용하여 프랑스 기반 국제 조명위원회(French-based International Commission on Illumination) (CIE로 약칭함)가 개발한 백색도 측정 표준이다. 백색도 유지는 시간 경과에 따라 CIE 백색도 지수 값의 변화에 의해 측정된, 처리 및 노출 후 색의 변화에 대한 내성을 측정하는 것이다. 따라서, 직물의 개선된 백색도 유지는 색상의 변화에 대해 더 큰 내성을 갖는다는 것을 의미한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 달리 명시되지 않는 한, CIE 백색도 지수 값 (절대 값)은 안료, 착색제, 광택제, 염료 등과 같은 색 효과 첨가제가 없는 샘플의 것으로 이해된다. 당업자는 이러한 첨가제가 CIE 백색도 지수의 절대 값을 변경시키는 것인 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품에 첨가될 수 있음을 이해한다.

[0087] Mylar<sup>®</sup> 폴리에스테르 시트를 기재 상에 코팅되고, 본 명세서에 개시된 수성 폴리우레탄 분산액으로부터 형성된 성형품, 예를 들면, 필름은 약 50 내지 약 60의 CIE 백색도 지수 값을 가질 수 있다. 열 노출 (열 챔버에서 195 °C에서 5분간 열풍에 노출) 후, 필름은 약 30 내지 약 40의 CIE 백색도 지수 값을 가질 수 있다. 이는 CIE 백색도 지수 값이 약 20 지수 포인트 미만으로 감소하거나, 그렇지 않으면 약 30% 내지 약 40%의 백색도 감소로 이해된다. 8시간 동안 UV 노광 (예를 들어, UV를 포함하는 일광 노출을 시뮬레이션하는 크세논 아크 램프를 사용함) 후, 필름은 약 50 내지 약 60의 CIE를 가질 수 있다. 이는 UV 노광 후, 즉, 약 2% 미만, 또는 약 0%의 CIE 백색도 지수 값의 감소가 없다는 것이다. NO<sub>2</sub> (24시간)에 노출 후, 필름은 약 48 내지 약 58의 CIE 백색도 지수 값, 및 약 0 내지 3 지수 포인트의 CIE 백색도 인덱스 값 감소를 가질 수 있다. 이는 CIE 백색도 값이 약 5% 미만, 또는 약 0% 내지 약 4% 감소한 것이다.

[0088] 또한, 본 명세서에 개시된 건조 수성 폴리우레탄 분산액으로부터 형성된 필름은 다른 분산액으로부터 제조된 필름보다 개선된 인장 특성을 갖는다. 필름은 약 0.14 g/테니어 이상, 또는 약 0.15 g/테니어 이상의 인장 강도 (필름이 제6 사이클에서 연신되는 경우)를 가질 수 있다. 필름은 약 0.14 g/테니어 내지 약 0.24 g/테니어, 또는 약 0.15 g/테니어 내지 약 0.22 g/테니어의 인장 강도를 가질 수 있다. 예비중합체 또는 수성 폴리우레탄 분산액의 NCO/OH 비가 약 1.50 내지 약 1.90이고, 폴리머 수 평균 분자량이 10,000보다 큰 경우 더 높은 인장 강도가 가능함이 밝혀졌다. 약 1.5 미만의 NCO/OH 비는 더 적은 또는 부적절한 힘 (연신/회복)을 갖는 필름을 생성하고, 약 1.9보다 높은 NCO/OH 비는 취성이고 신도가 감소된 필름을 생성한다 (ELO).

[0089] 일 구현예에서, 약 0.15 내지 약 1.90의 NCO/OH 비를 갖는 건조된 수성 폴리우레탄 분산액으로부터 형성된 필름은 약 0.14 g/테니어 내지 약 0.24 g/테니어, 또는 약 0.15 g/테니어 내지 약 0.22 g/테니어의 인장 강도를 가질 수 있다. 그 수성 폴리우레탄 분산액은 또한, 예비중합체 1 kg당 카복실산 당량이 약 150 내지 약 220, 약 155 내지 약 220, 또는 약 180 내지 약 190일 수 있다.

[0090] 따라서, 개시된 수성 폴리우레탄 분산액은 성형품의 제조에 유용하다. 수성 폴리우레탄 분산액은 비제한적으로 패딩, 코팅, 인쇄, 결합 또는 라미네이팅을 포함하는 다양한 처리 방법에 의해 기재에 도포될 수 있다. 도포 후에, 수성 폴리우레탄 분산액은 기재에 경화 (또는 달리 건조)된다. 경화는 기재에 도포된 수성 폴리우레탄 분산액을 약 150 °C 내지 약 170 °C로 약 30초 내지 약 5분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0091] 수성 폴리우레탄 분산액은 단독으로 또는 다른 폴리머의 다른 수성 분산액과 함께 사용될 수 있다. 또한, 수성 폴리우레탄 분산액은, 예를 들어, 폴리카보디이미드 및 폴리이소시아네이트를 포함하는 선택된 가교제와 가교 결합될 수 있다.

- [0092] 수성 폴리우레탄 분산액은 기재에 도포하기 전에 원하는 고체 함량으로 희석될 수 있다. 수성 폴리우레탄 분산액이 도포되는 기재는 섬유 직물 또는 부직포 재료일 수 있다.
- [0093] 수성 폴리우레탄 분산액은 기재에 직접 도포될 수 있고/있거나 연신 및 회복이 필요한 곳에 따라, 필름, 테이프, 또는 다양한 선택된 패턴 예컨대, 비제한적으로, 도트, 삼각형, 원 및 직사각형과 같은 형상, 지그재그 및/또는 라인으로 건조될 수 있다. 지그재그 또는 비-평행 또는 불연속 라인에 적용될 때, 탄성률 변화의 방향성이나 강도 (또는 둘 다)가 조작될 수 있다. 추가적인 이점으로는 개선된 시각 디자인 미적 감각 (적용된 패턴의 형상 및 착색제, 반사 또는 기타 첨가제를 추가할 수 있는 능력에 기인함)과 직물 드레이프(fabric drape) 및 촉감을 조작할 수 있는 능력이 포함된다. 예를 들어, 고체 연속 패턴은 모듈러스를 최대로 증가시킬 수 있지만, 취급시 뻣뻣하거나 종이 같거나(papery) 요란한(noisy) 느낌을 줄 수 있다. 중단된, 불연속, 또는 깨진 패턴(broken pattern)을 사용하면 모듈러스를 변화시키는 것 외에도 뻣뻣하거나 종이 같은 느낌을 완화시킬 수 있다.
- [0094] 또 다른 구현에는 본 명세서에 개시된 수성 폴리우레탄 분산액을 기재에 도포하는 것을 포함하는 성형품의 제조 방법이다. 수성 폴리우레탄 분산액은 패딩, 코팅, 인쇄, 결합, 분무 또는 라미네이팅에 의해 기재에 도포될 수 있다. 수성 폴리우레탄 분산액은 연신 및 회복이 요구되는 기재의 전부 또는 일부 상에 필름, 테이프 또는 도트, 형상, 지그재그 또는 라인의 선택된 패턴을 만들도록 도포 및 건조될 수 있다. 상기 방법은 기재에 도포하기 전에 수성 폴리우레탄 분산액을 희석하거나 수성 폴리우레탄 분산액을 기재에 경화시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0095] 따라서, 수성 폴리우레탄 분산액 및 이의 적용 방법은 연신 및 회복이 전체적으로 또는 부분적으로 요구되는 물품의 제조에 특히 유용하다. 이들 물품은 편안함을 제공하면서 신체 성형 및 지지의 추가 효과를 제공할 수 있다. 상기 물품은 의복일 수 있다.
- [0096] 본 발명의 범위 내에 있는 분산액 및 방법을 사용하여 제조될 수 있는 의복의 예는, 비제한적으로, 다음을 포함한다: 일회용 속옷, 브래지어, 브라렛팬티(bralettespanties), 란제리, 수영복, 셰이퍼(shaper), 캐미솔, 양말류, 잠옷, 앞치마, 웨트수트(wetsuit), 넥타이, 수술복, 우주복, 유니폼, 모자, 가터(garter), 스웨트 밴드(sweatband), 벨트, 액티브웨어(activewear), 아우터웨어, 비옷, 방한복(cold-weather jacket), 바지 (데님 청바지 포함), 셔팅(shirting), 드레스, 블라우스, 남성 및 여성 상의, 스웨터, 코르셋, 조끼, 니커(knicker), 양말, 니삭스(knee highs), 드레스, 블라우스, 앞치마, 텍시도, 비시트(bisht), 아바야(abaya), 히잡(hijab), 질밥(jilbab), 토옘(thoub), 부르카, 케이프, 의상(costume), 잠수복(diving suit), 킬트, 기모노, 저지(jersey), 가운, 방호복, 사리, 사롱, 셔츠, 스타트(spat), 스톨라(stola), 슈츠, 구속복(straitjacket), 토가, 타이즈, 수건, 유니폼, 베일, 웨트수트, 의료용 압박옷, 봉대, 수트 인터라이닝(suit interlining), 허리밴드 및 그 안의 모든 구성 요소. 특정 구현예에서, 의복은 브래지어, 브라렛, 수영복 (남성용 또는 여성용), 셰이퍼 또는 액티브웨어 (레깅스, 스포츠 브라, 쇼트 및 탑스(tops) 포함)이다.
- [0097] 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품은 소정의 형상 및/또는 의복의 선택된 영역에 적용될 수 있다. 대안적으로, 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품은 의복 전체에 적용될 수 있다. 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품은 2009년 1월 15일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 12/354,030, 명칭: Garment With Altered Stress Profile; 및 2016년 5월 23일자로 출원된 미국 출원 번호 15/161,749, 명칭: Garment With Altered Stress Profile; 및 본원과 동일한 날짜 (2017년 4월 25일)에 출원된 미국 출원 번호 15/496,432, 명칭: Garment Incorporating Aqueous Polyurethane Dispersions Having Altered Stress Profile (이들 모두는 본원에서 그 전체가 참조로 포함됨)의 개시내용에 따라 의복의 이음매 또는 지지 영역에 적용될 수 있다.
- [0098] 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품의 적용 후에, 의복은 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품을 포함하지 않는 동일한 유형의 종래의 의복과 비교할 때 개선된 수분 이동, 편안함, 및 더 가벼운 중량 및 촉감 (예를 들어, 봉합 패턴이 제거될 때)을 나타낼 수 있다. 또한, 개선된 유지력을 창출하기 위해 여분의 이음매, 봉합 또는 결합된 패턴, 및/또는 재료의 층을 갖는 일부 종래의 의복과는 달리, 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품은 직물 또는 의복 재료에 직접 적용되어 여분의 이음매, 패턴 및 재료의 필요성을 없앴으로써 유지력을 창출할 수 있다.
- [0099] 브래지어 또는 브라렛 (언더와이어 없는 브래지어)에서, 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품은 지지 및 편안함을 위해 컵의 하부에, 단정함을 위해 컵의 중앙 부분에, 성형을 위해 측부에, 또는 이들의 임의의 조합에 적용될 수 있다.



[0100] 일 구현예에서, 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품은 수영복, 액티브 웨어 또는 흉부(bust), 배, 허벅지, 엉덩이, 또는 이들의 임의의 조합의 세이퍼에 적용될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품은 액티브 웨어 또는 종아리, 팔, 가슴(chest), 흉부, 배, 허벅지, 엉덩이, 또는 이들의 임의의 조합의 세이퍼에 적용될 수 있다. 의복에 선택적으로 배치되고 적용된 소량의 수성 폴리우레탄 분산액은 수성 폴리우레탄 분산액이 적용된 영역에서 (예를 들어, 형상, 편안함 및/또는 지지와 관련하여) 인체에 상당한 영향 및 결과를 가져온다는 것이 밝혀졌다.

[0101] 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품이 수영복에 적용되면, 수영복은 개선된 내염소성을 나타낸다. 놀랍게도, 미국 특허 번호 5,626,960 (본원에서 그 전체가 참조로 포함됨)에 개시된 바와 같이, 훈타이트(huntite) 및 하이드로마그네사이트의 혼합물인 무기 첨가제와 같은 내염소성을 개선시키기 위해 당업계에 공지된 첨가제를 혼합시키지 않고서 수영복의 개선된 내염소성이 달성된다. 이론에 국한되지 않고, 본 발명의 필름이 파괴되어 천천히 마모되기 때문에 개선된 내염소성이 달성된다고 믿어진다. 또한, 염소화 환경에 노출된 후, 수성 폴리우레탄 분산액 또는 성형품이 적용된 의복의 모듈러스 (또는 적용된 분산액의 탄성 특성으로 인한 직물 수축력)는 염소화된 환경에서 약 30, 약 40, 약 60, 약 100, 약 180 또는 약 200시간 후에도 실질적으로 일정하게 유지된다. 염소화된 환경은 40% 연신까지 직물 모듈러스의 변화율이 지정된 시간에 처음 10시간 내의 초기 감소 후에 약 15% 이상 또는 약 10% 이상 감소되지 않음을 의미한다. 처리된 직물을 연신시키는데 필요한 힘의 절대값 (모듈러스 부스트(modulus boost) 또는 유지력이라고도 할 수 있음)은 시간 경과에 따라 감소하지만, 그것은 하부 직물과 거의 동일한 속도로 감소한다. 따라서 유지력은 거의 일정하다.

[0102] 염소화된 환경에서 220시간 후, 유지력 (또는 직물 강도의 그래프-힘)은 놀랍게도 하부 직물의 내염소성 보호된 스판덱스의 속도와 동일한 속도로 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 수성 폴리우레탄 분산액이 스판덱스와 같이 분절된 폴리우레탄을 보호하기 위해 업계에 공지된 임의의 첨가제를 함유하지 않는다는 사실에도 불구하고 발생한다. 물론, 내염소성은 그 밖에 상기 특성을 부여하는 공지된 첨가제를 첨가함으로써 강화될 수 있음은 당업자에게 공지되어 있다.

[0103] 개선된 내염소성과 관련하여 논의된 수영복은 양호한 품질의 직물로 제작되고, 염소화된 환경에서 220시간 후에도 온전히 유지된다는 것을 알 수 있다.

#### [0104] 실시예

[0105] 본 발명의 대표적인 구현예는 본 발명의 원리 및 실시를 예시하는 하기 실시예를 참조하여 설명될 것이다. 본 발명의 범위는 결코 이러한 대표적인 구현예에 한정되지 않는다. 이 실시예에서는, 하기의 원료가 사용되었다:

표 1

성분	화학명	CAS #	상표명	공급 업체
글리콜	PTMEG	25190-06-1	Terathane® 1800	INVISTA
이소시아네이트	디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트	5124-30-1	Vestanate H12MDI	Evonik
DMPA	디메틸올프로피온산	4767-03-7	D-MPA	GEO
중화제	트리에틸아민	121-44-8	TEA	BASF
계면활성제	알킬디페닐옥사이드 디설포네이트	119345-04-9	Dowfax 2A1	Dow
소포제	미네랄 오일, 실리콘 오일	혼합물	BYK 012	BYK Additives & Instruments
항산화제	히드러드 페놀	36443-68-2	Irganox 245	BASF
증점제	폴리우레탄	혼합물	Tafigel PUR 61	Munzing

[0106]

[0107] 하기 분석 방법은 아래의 실시예에서 사용되었다: 1) 적정 방법; 2) 마이크로파 방법; 3) 브룩필드 점도, RV 스피들 방법 # 3/10 rpm @ 25°C.

[0108] 캡핑된 글리콜 에비중합체의 퍼센트 이소시아네이트 (% NCO)를 측정하기 위해 사용된 적정 방법은 전위차 적정법을 사용하여 문헌 [S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group," 3rd Ed, Wiley &

Sons, New York, pages 559-561 (1963)]의 방법에 따라서 수행되었다. 분산 고형물 농도는 마이크로파 고체 분석기 LABWAVE 9000에 의해 측정되었다. 분산 점도는 브룩필드 점도계로 측정되었다.

**실시예 1: 1-헥산올을 사용하지 않은 예비중합체 제조**

폴리우레탄 예비중합체는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 지방족 디이소시아네이트 예컨대 PICM (4,4'-메틸렌 비스 (사이클로헥실 이소시아네이트), 4,4'-MDI의 수소화된 버전) 및 입체 장애 카복실산 기를 함유하는 디올을 사용하여 제조되었다. 보다 구체적으로, 하기 성분 및 단위량을 사용하여 예비중합체를 제조하였다:

**표 2**

성분	CAS 번호	단위량
Terathane* 1800	251090-06-1	72.7806
1-헥산올	111-27-3	0.0000
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	24.7380
DMPA	4767-03-7	2.4814
총 예비중합체		100.0000

예비중합체를 제조하기 위한 반응은 부반응을 피하기 위해 수분이 없는 질소 블랭킷 분위기에서 수행되었다.

이 실시예에서, 열수로 재킷되고 교반기가 장착된 30 갤론 반응기가 사용되었다. 이 반응기를 약 55℃의 온도로 가열하였다. 용융된 Terathan® 1800 글리콜의 소정 중량을 반응기에 충전시켰다. 그 다음, DMPA 고체 분말을 DMPA 고체 입자가 글리콜에 분산되고 용해될 때까지 질소 블랭킷 하에 교반 및 순환시키면서 반응기에 첨가하였다.

그 다음 용융된 PICM을 연속적으로 교반하면서 반응기에 충전시키고 계속 연속적으로 교반하면서 90℃에서 240 분 동안 캡핑 반응을 수행하였다. 그 다음 형성된 점성 예비중합체를 샘플링하여 적정 방법을 통해 예비중합체의 이소시아네이트 기의 중량% (% NCO)를 측정함으로써 반응도를 결정하였다. 반응이 완료된 후의 % NCO의 이론 값은 글리콜 MW가 1800인 것으로 가정하면 2.97이다. 결정된 % NCO 값이 이론값보다 높으면, 이론값에 도달하거나 % NCO 수가 일정해질 때까지 반응을 계속해야 한다. 일단 반응이 완료된 것으로 판단되면, 예비중합체의 온도는 85 내지 90℃에서 유지되었다.

**실시예 2: 실시예 1의 예비중합체를 사용한 수성 폴리우레탄 분산액의 제조**

수성 폴리우레탄 분산액은 회전자/고정자 고속 분산기를 사용하여 실시예 1의 예비중합체를 첨가하여 제조되었다. 실시예 1에서 제조된 예비중합체를 직접 분산기 헤드로 옮기고 계면활성제, 중화제, 향산화제 및 거품 조절제를 함유하는 탈 이온수에 고 전단력 하에 분산시켰다. 트랜스퍼 라인 및 반응기 내 손실을 보상하기 위해 분산 레시피에 필요한 것보다 약간 더 많은 예비중합체가 필요했다.

분산액 및 수성 폴리우레탄 분산액의 조성물을 제조하기 위한 재료는 아래 표 3에 나타내었다.

## 표 3

성분	CAS 번호	단위량
Terathane* 1800	251090-06-1	30.1391
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	10.2442
DMPA	4767-03-7	1.0276
1-헥산올	111-27-3	0.0000
DI 수	7732-18-5	54.8093
Dowfax 2A1	119345-04-9	1.2652
트리에틸아민	121-44-8	0.7830
Irganox 245	36443-68-2	0.6051
Tafigel PUR 61	혼합물	1.0000
BYK 012	혼합물	0.1265
기타		0.0000
합계		100.0000

[0118]

[0119]

100kg의 수성 폴리우레탄 분산액의 전형적인 배치를 제조함에 있어서, Dowfax 2A1 계면활성제 (1.2652 kg), 항산화제 Irganox 245 (0.6051 kg) 및 거품 조절제 BYK-012 (0.1265 kg)를 혼합하여 탈이온수 (54.8093 kg)에 용해시켰다. 트리에틸아민 중화제 (0.783 kg)를 예비중합체를 첨가하기 5분 전에 상기 수성 혼합물에 첨가하였다. 85 내지 90℃의 온도에서 유지된 예비중합체 (41.4109 kg)를 고속 분산시키면서 물 혼합물에 첨가하였다. 예비중합체의 첨가 속도 (전형적으로 약 1.5 kg/분 또는 약 30분으로)는 균일한 분산액을 형성할 수 있도록 제어되어야 하고, 분산액의 온도는 40 내지 45℃에서 유지되어야 한다. 일단 예비중합체의 첨가가 완료되면, 60분 동안 혼합을 계속하였다. 그 후, 증점제 Tafigel PUR 61 (1.00 kg)을 첨가하고 60분 동안 더 혼합시켰다. 제조된 그대로의 분산액을 용기에서 저속으로 8시간 동안 (또는 하룻밤 동안) 연속적으로 교반하여 포움을 제거하고 반응이 완료되었는지를 확인했다. 최종 분산액은 전형적으로 약 42% 고체를 함유하며, 점도는 약 4000 센티포이즈 이고, pH는 7.0 내지 8.5 범위이다.

[0120]

그 다음 분산액을 100 마이크론 백 필터로 여과하여 수송을 위해 포장하기 전에 큰 입자를 제거했다. 수송용 분산액을 함유하기 위해 내부에 폴리에틸렌 라이너가 있는 55 갤런 금속 드럼을 사용하는 것이 권고된다.

[0121]

최종 제품 사양은 표 4와 같이 결정되었다.

## 표 4

파라미터	목표	±한계	방법
예비중합체% NCO*	3.00	0.10	적정
분산 고체, %	44.0	2.0	마이크로파
분산 점도, cps**	4000	1000	RV 스피들 #3 / 10 rpm @ 25 ° C
분산 pH	7.7	0.7	
분산 여과성	100 마이크론 이하의 필터 백 통과		

\* 예비중합체가 분산되기 20-30 분 전에 샘플링.

\*\* 분산액이 농축된 후 24 시간 후 샘플링하고 측정함.

[0122]

[0123]

### 실시예 3: 1-헥산올을 사용한 예비중합체의 제조

[0124]

폴리우레탄 예비중합체는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 1-헥산올, 지방족 디이소시아네이트 예컨대 PICM (4,4'-메틸렌 비스 (사이클로헥실 이소시아네이트), 4,4'-MDI의 수소화된 버전) 및 입체 장애 카복실산 기를 함유하는 디올을 사용하여 제조되었다. 표 5는 예비중합체를 제조하는데 사용된 성분 및 단위량을 열거한다.

표 5

성분	CAS 번호	단위량
Terathane* 1800	251090-06-1	72.4492
1-헥산올	111-27-3	0.4087
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	24.6607
DMPA	4767-03-7	2.4814
총 예비중합체		100.0000

[0125]

[0126]

예비중합체를 제조하기 위한 반응은 부반응을 피하기 위해 수분이 없는 질소 블랭킷 분위기에서 수행되었다.

[0127]

이 실시예에서, 열수로 재킷되고 교반기가 장착된 30 갤론 반응기가 사용되었다. 이 반응기를 약 55℃의 온도로 가열하였다. 용융된 Terathane® 1800 글리콜의 소정 중량을 반응기에 충전시켰다. 1-헥산올을 두 번째로 첨가하였다. 그 다음, DMPA 고체 분말을 DMPA 고체 입자가 글리콜에 분산되고 용해될 때까지 질소 블랭킷 하에 교반 및 순환시키면서 반응기에 첨가하였다.

[0128]

그 다음 용융된 PICM을 연속적으로 교반하면서 반응기에 충전시키고 계속 연속적으로 교반하면서 90℃에서 240 분 동안 캐핑 반응을 수행하였다. 그 다음 형성된 점성 예비중합체를 샘플링하여 적정 방법을 통해 예비중합체의 이소시아네이트 기의 중량% (% NCO)를 측정함으로써 반응도를 결정하였다. 반응이 완료된 후의 % NCO의 이론 값은 글리콜 MW가 1800인 것으로 가정하면 2.80이다. 결정된 % NCO 값이 이론값보다 높으면, 이론값에 도달하거나 %NCO 수가 일정해질 때까지 반응을 계속해야 한다. 일단 반응이 완료된 것으로 판단되면, 예비중합체의 온도는 85 내지 90℃에서 유지한다.

[0129]

#### 실시예 4: 실시예 3의 예비중합체를 사용한 수성 폴리우레탄 분산액의 제조

[0130]

수성 폴리우레탄 분산액은 회전자/고정자 고속 분산기를 사용하여 실시예 3의 예비중합체를 첨가하여 제조되었다. 실시예 3에서 제조된 예비중합체를 직접 분산기 헤드로 옮기고, 계면활성제, 중화제, 향산화제 및 거품 조절제를 함유하는 탈 이온수에 고 전단력 하에 분산시켰다. 트랜스퍼 라인 및 반응기 내 손실을 보상하기 위해 분산 레시피에 필요한 것보다 약간 더 많은 예비중합체가 필요하다.

[0131]

표 6은 수성 폴리우레탄 분산액 및 수성 폴리우레탄 분산액의 조성물을 제조하는데 사용된 재료를 열거한다.

표 6

성분	CAS 번호	단위량
Terathane* 1800	251090-06-1	30.0000
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	10.2116
DMPA	4767-03-7	1.0275
1-헥산올	111-27-3	0.1692
DI 수	7732-18-5	54.8083
Dowfax 2A1	119345-04-9	1.2652
트리에틸아민	121-44-8	0.7866
Irganox 245	36443-68-2	0.6051
Tafigel PUR 61	혼합물	1.0000
BYK 012	혼합물	0.1265
기타		0.0000
합계		100.0000

[0132]

[0133]

이 100kg 분산액의 전형적인 배치를 제조회에 있어서, Dowfax 2A1 계면활성제 (1.2652 kg), 향산화제 Irganox 245 (0.6051 kg) 및 거품 조절제 BYK-012 (0.1265 kg)를 혼합하여 탈이온수 (54.8083 kg)에 용해시켰다. 트리

에틸아민 중화제 (0.7866 kg)를 예비중합체를 첨가하기 5분 전에 상기 수성 혼합물에 첨가하였다. 85 내지 90℃의 온도에서 유지된 예비중합체 (41.4083 kg)를 고속 분산시키면서 물 혼합물에 첨가하였다. 예비중합체의 첨가 속도 (전형적으로 약 1.5 kg/분 또는 약 30분으로)는 균일한 분산액을 형성할 수 있도록 제어되어야 하고, 분산액의 온도는 40 내지 45℃에서 유지되어야 한다. 일단 예비중합체의 첨가가 완료되면, 60분 동안 혼합을 계속하였다. 그 후, 증점제 Tafigel PUR 61 (1.00 kg)을 첨가하고 60분 동안 더 혼합시켰다. 제조된 그대로의 분산액을 용기에서 저속으로 8시간 동안 (또는 하룻밤 동안) 연속적으로 교반하여 포움을 제거하고 반응이 완료되었는지를 확인했다. 최종 분산액은 전형적으로 약 42% 고체를 함유하며, 점도는 약 4000 센티포이즈이고, pH는 7.0 내지 8.5 범위이다.

[0134] 그 다음 분산액을 100 마이크론 백 필터로 여과하여 수송을 위해 포장하기 전에 큰 입자를 제거한다. 통기성 캡이 있고, 수송용 분산액을 함유하기 위해 내부에 폴리에틸렌 라이너가 있는 55 갤런 금속 드럼을 사용하는 것이 권고된다.

[0135] 최종 제품 사양은 표 7에 나타낸 바와 같이 결정되었다.

표 7

파라미터	목표	±한계	방법
예비중합체% NCO*	2.80	0.10	적정
분산 고체, %	44.0	2.0	마이크로파
분산 점도, cps**	4000	1000	RV 스핀들 #3 / 10 rpm @ 25 ° C
분산 pH	7.7	0.7	
분산 여과성	100 마이크론 이하의 필터 백 통과		

\* 예비중합체가 분산되기 20-30 분 전에 샘플링

\*\* 분산액이 농축된 후 24 시간 후 샘플링하고 측정함.

[0136]

#### [0137] 실시예 5: 백색도 유지의 비교

[0138] 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산액의 백색도 유지 (또는 "비-황변")를 다른 분산액과 비교하기 위한 실험을 수행하였다. 각각의 분산액에 대해, 마일라(Mylar) 시트 상의 필름을 10 mil 나이프로 캐스팅한 다음 질소 상자에서 건조시킴으로써 샘플을 제조하였다. 필름 샘플을 상이한 조건에 노출시키고, 각 노출 기간 후에 백색도 CIE 데이터를 수집하였다. 노출 조건은 열 (5분간 195℃), UV (8시간), 연기 (24시간) 및 NO<sub>2</sub> (24시간)였다. 열 노출 시험은 가열된 공기 중에서 열 챔버 (Werner-Mathis AG, Typ-Nr., LTF 117187)에서 수행되었다. UV 노출 시험은 UV를 포함한 일광에 대한 노출을 시뮬레이션하는 크세논 아크 램프가 장착된 Atlas Weather-Ometer®에서 수행되었다. NO<sub>2</sub> 노출 시험은 질소 산화물 대기에서 Atlas Weather-Ometer®에서 수행되었다. 각 샘플에 대해, 노출 전후의 필름 색상을 비교했고; CIE의 감소가 낮을수록 백색도 유지가 우수했다.

[0139] 수성 폴리우레탄 분산액, 즉 예 50-59는 표 8 및 9에 나타낸 조성 구성에 따라 제조되었다.



표 8

파트 번호	예 50 (D71206)	예 51 (D71207)	예 52 (D80102)	예 53 (D80110)	예 54 (D80111)
NCO/OH 비	1.3726	1.3726	1.5300	1.3726	1.3700
Meq 산/kg CG	184.5	183.6	220.0	183.6	185.0
Meq 모놀/kg CG	0.00	48.20	40.00	48.20	40.00
MW			49450	48400	46300
Mn			18050	15600	16600
예비중합체: 캡핑된 글리콜 레시피, 배치					
Wt, g	1010.16	1200	1200	1200	1200
T-1800 글리콜, g	765.00	904.29	861.59	904.29	904.85
PICM, g	220.16	260.25	298.10	260.25	260.47
DMPA, g	25.00	29.55	35.41	29.55	29.78
헥산올, g	0.00	5.91	4.90	5.91	4.90
캡핑 온도, °C	90	90	90	90	90
캡핑 시간, min	120	120	180	180	180
측정된 FBV	1175	1070	1040	1787	1632
분산 레시피					
분산된 캡핑된					
글리콜, g	575.00	701.00	681.00	693.00	704.00
DI 수, g	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00
Nacconol 90G, g	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
TEA, g	12.67	12.67	12.67	12.67	12.67
DeFoo 3000, g	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
실리콘 65, g	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
기타, g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Acrysol RM-8W, g	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Irganox 245, g	10.70	10.70	10.70	10.70	10.70
총 중량, g	1659.37	1785.37	1765.37	1777.37	1788.37

[0140]

표 9

파트 번호	예 55 (D0118)	예 56 (D80125)	예 57 (D80129)	예 58 (D80208)	예 59 (D80212)
NCO/OH 비	1.3700	1.5300	1.5300	1.5300	1.3700
Meq 산/kg CG	185.0	185.0	185.0	220.0	155.0
Meq 모놀/kg CG	50.00	40.00	50.00	50.00	30.00
MW	51000	50200	41700		
Mn	16400	19000	15600		
예비중합체: 캡핑된 글리콜 레시피, 배치 Wt, g					
	1200	1200	1200	1200	1200
T-1800 글리콜, g	903.83	879.98	878.97	860.58	920.68
PICM, g	260.27	285.34	285.12	297.88	250.69
DMPA, g	29.78	29.78	29.78	35.41	24.95
헥산올, g	6.13	4.90	6.13	6.13	3.68
캡핑 온도, °C	90	90	90	90	90
캡핑 시간, min	180	180	180	180	180
측정된 FBV	1441	1073	1271	1171	1478
분산 레시피					
분산된 캡핑된 글리콜, g	700.00	735.00	707.00	699.00	689.00
DI 수, g	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00
Nacconol 90G, g	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
TEA, g	12.67	12.67	12.67	12.67	12.67
DeFoo 3000, g	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
실리콘 65, g	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
기타, g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Acrysol RM-8W, g	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Irganox 245, g	10.70	10.70	10.70	10.70	10.70
총 중량, g	1784.37	1819.37	1791.37	1783.37	1773.37

[0141]

[0142]

비교 분산액, F-70 및 F-120도 표 10 내지 13에 나타난 조성 구성에 따라 제조되었다.

표 10

F-70 예비중합체 조성

성분	CAS 번호	단위량
Terathane* 1800	251090-06-1	76.1886
1-헥산올	111-27-3	0.4070
Mondur* ML	26447-40-5	20.9145
DMPA	4767-03-7	2.4898

100.0000

[0143]

표 11

F-70 분산액 조성

성분	CAS 번호	단위량
Terathane* 1800	251090-06-1	29.9387
Mondur* ML	26447-40-5	8.2185
DMPA	4767-03-7	0.9784
DI 수	7732-18-5	56.8384
Nacconol 90G	25155-30-0	1.1510
트리에틸아민	121-44-8	0.7482
1-헥산올	111-27-3	0.1606
Additive 65 (Dow)	혼합물	0.2896
DeFoo 3000	혼합물	0.0609
Acrysol RM-8W	혼합물	1.0000
Irganox 245	36443-68-2	0.6157
합계		100.0000

[0144]

[0145] 참고: Acrysol RM-8W의 양은 원하는 분산 점도 목표를 달성하기 위해 조정될 수 있다.

표 12

F-120 예비중합체 조성

성분	CAS 번호	단위량
Terathane* 1800	251090-06-1	76.5000
1-헥산올	111-27-3	0.0000
Mondur* ML	26447-40-5	21.0000
DMPA	4767-03-7	2.5000
		100.0000

[0146]

표 13

F-120 분산액 조성

성분	CAS 번호	단위량
Terathane* 1800	251090-06-1	29.9387
Mondur* ML	26447-40-5	8.2185
DMPA	4767-03-7	0.9784
DI 수	7732-18-5	56.9990
Nacconol 90G	25155-30-0	1.1510
트리에틸아민	121-44-8	0.7482
1-헥산올	111-27-3	0.0000
Additive 65 (Dow)	mixture	0.2896
DeFoo 3000	mixture	0.0609
Acrysol RM-8W	mixture	1.0000
Irganox 245	36443-68-2	0.6157
합계		100.0000

[0147]

[0148] 참고: Acrysol RM-8W의 양은 원하는 분산 점도 목표를 달성하기 위해 조정될 수 있다.

[0149] 이들 비교 분산액 (F-10 및 F-120)의 제품 사양은 표 14에 포함되어 있다.



표 14

파라미터	목표	± 한계
예비중합체 %NCO	1.91	0.25
분산 고체, %	40.0	1.0
분산 점도, cps	3000	500
분산 pH	7.7	0.7
분산 여과성	총 고형물이 2.5 wt% 미만인 400 마이크론보다 큰 그릿	

[0150]

[0151] 노출 전후 CIE 백색도 지수 값의 차이 (즉, 백색도 유지의 결과)는 표 15 (열), 표 16 (UV) 및 표 17 (연기)에 나타냈다.

표 15

샘플 파트	그대로	열	열	열	열	열	열
	CIE 평균	1 분	2 분	3 분	4 분	5 분	델타
Bemis 3410	53.28	58.53	57.68	58.01	57.47	57.27	<b>3.99</b>
LYCRA® T162C	52.87	56.85	55.57	55.89	54.97	55.04	<b>2.17</b>
LYCRA® T162C	53.01						
F-120	49.21	46.83	42.03	37.01	30.27	23.81	<b>-25.40</b>
F-70	41.26	38.31	31.97	23.25	14.61	6.12	<b>-35.14</b>
예 52 (D80102)	55.29	56.13	52.49	47.59	43.11	37.74	<b>-17.56</b>
예 53 (D80110)	52.25	55.85	52.45	46.41	40.11	35.68	<b>-16.57</b>
예 54 (D80111)	53.35						
예 55 (D80118)	52.98						
예 56 (D80125)	55.71	56.55	52.71	49.47	43.57	37.03	<b>-18.68</b>
예 57 (D80129)	56.38	56.44	52.84	47.95	43.51	36.46	<b>-19.92</b>
예 58 (D80208)	56.88	55.35	51.35	46.77	41.94	37.36	<b>-19.52</b>
예 59 (D80212)	51.56						
마일라 대조군	54.81	56.99	58.47	58.04	57.51	57.26	<b>2.45</b>

[0152]

표 16

샘플 파트	UV	UV	UV	UV
	2 시간	4 시간	8 시간	델타
Bemis 3410	58.18	57.44	57.81	<b>4.53</b>
LYCRA® T162C	57.86	57.86	57.58	<b>4.71</b>
LYCRA® T162C	57.86	57.86	58.42	<b>5.41</b>
F-120	33.08	25.66	18.87	<b>-30.34</b>
F-70	34.14	34.14	29.29	<b>-11.97</b>
예 52 (D80102)	54.45	54.92	55.85	<b>0.55</b>
예 53 (D80110)	57.25	57.31	58.49	<b>6.25</b>
예 54 (D80111)				
예 55 (D80118)				
예 56 (D80125)	55.11	55.15	56.22	<b>0.51</b>
예 57 (D80129)				
예 58 (D80208)	54.19	54.19	55.62	-1.26
예 59 (D80212)	55.21	55.21	55.24	3.68
마일라 대조군	58.64	59.27	59.93	5.12

[0153]

표 17

샘플 파트	NO2 8 시간	NO2 16 시간	NO2 24 시간	NO2 델타	연기 8 시간	연기 16 시간	연기 24 시간	연기 델타
Bemis 3410	58.74	58.40	53.67	<b>0.39</b>				
LYCRA® T162C								
LYCRA® T162C	58.54	59.01	51.00	<b>-2.01</b>				
F-120								
F-70	32.68	21.38	5.85	<b>-35.41</b>				
예 52 (D80102)								
예 53 (D80110)								
예 54 (D80111)	57.71	57.71	51.21	<b>-2.14</b>	51.76	54.47	52.92	<b>-0.43</b>
예 55 (D80118)	57.94	56.88	55.08	<b>2.11</b>	53.23	52.16	49.12	<b>-3.86</b>
예 56 (D80125)	56.15	55.77	55.38	<b>-0.33</b>				
예 57 (D80129)	56.46	55.81	56.2	<b>-0.18</b>	53.62	51.99	48.85	<b>-7.53</b>
예 58 (D80208)					53.67	52.47	49.99	<b>-6.89</b>
예 59 (D80212)	57.69	58.11	56.93	<b>5.37</b>				
마일라 대조군	57.30	59.43	59.06	<b>4.25</b>	59.58	59.10	58.70	<b>3.89</b>

[0154]

[0155]

백색도 유지 시험의 결과는 도 1 내지 3에 그래프로 도시된다. "본 발명 (평균)"은 예 50-59의 평균이다. 비교를 위한, 상업적으로 압출된 필름 (Bemis 3410)인 TPU 필름, 및 종래의 시판되는 스판텍스 폴리머 필름 (LYCRA® T162C), 뿐만 아니라 방향족 디이소시아네이트와 함께 폴리우레탄 분산액으로부터 캐스팅된 필름인 비교 식 F-70 및 F-120을 사용하여 제조된 샘플의 결과가 포함된다.

[0156]

본 발명의 분산액으로 제조된 필름 (본 발명 (평균))은 특히 UV 및 NO<sub>2</sub> 노출 후에 F-70 및 F-120 필름보다 더 우수한 백색도 유지를 나타냈다. 이는 F-70 및 F-120에서의 방향족 이소시아네이트 (즉, Mondur® ML)와는 달리, 본 발명의 조성물에는 지방족 디이소시아네이트 (즉, PICM)가 포함되기 때문인 것으로 예상된다.

[0157]

필름 특성은 표 18 및 19에 포함되어 있다.

표 18

샘플 파트	NCO/OH 비*	Meq 산/kg CG	Meq 모놀/kg CG	TP1 (g/den)	TP2 (g/den)	TP301 (g/den)	TP3 (g/den)	DEC (%)
예 54 (D80111)	<b>1.3700</b>	<b>185.0</b>	<b>40.00</b>	0.0062	0.0064	0.0066	0.0033	33.46
예 52 (D80102)	<b>1.5300</b>	<b>220.0</b>	<b>40.00</b>	0.0133	0.0163	0.0195	0.0097	20.28
예 55 (D80118)	<b>1.3700</b>	<b>185.0</b>	<b>50.00</b>	0.0062	0.0062	0.0062	0.0028	38.82
예 57 (D80129)	<b>1.5300</b>	<b>185.0</b>	<b>50.00</b>	0.0107	0.0123	0.0139	0.0078	24.79
예 56 (D80125)	<b>1.5300</b>	<b>185.0</b>	<b>40.00</b>	0.0108	0.0137	0.0166	0.0095	24.52
예 58 (D80208)	<b>1.5300</b>	<b>220.0</b>	<b>50.00</b>	0.0109	0.0131	0.0154	0.0086	25.30
예 59 (D80212)	<b>1.3700</b>	<b>155.0</b>	<b>30.00</b>	0.0049	0.0055	0.0059	0.0021	39.68
F-120	<b>1.373</b>	<b>184.5</b>	<b>0.00</b>	0.0193	0.0256	0.0358	0.0223	11.11
F-70	<b>1.370</b>	<b>185.0</b>	<b>40.00</b>	0.0137	0.0173	0.0220	0.0112	13.01

\* 모놀 종료제(terminator)에서 OH 제외.

[0158]

표 19

샘플 파트	TM2 (g/den)	TM1 (g/den)	ELO (%)	TEN (g/den)	SET (%)
예 54 (D80111)	0.0008	0.0000	1000.00	0.0098	98.35
예 52 (D80102)	0.0034	0.0001	620.02	0.0330	88.10
예 55 (D80118)	0.0004	0.0000	187.76	0.0062	80.71
예 57 (D80129)	0.0028	0.0000	854.44	0.0499	154.25
예 56 (D80125)	0.0033	0.0004	699.11	0.0469	256.71
예 58 (D80208)	0.0029	0.0000	733.00	0.0384	113.54
예 59 (D80212)	0.0003	0.0000	999.44	0.0064	129.57
F-120	0.0104	0.0062	618.78	0.1332	26.64
F-70	0.0045	0.0016	586.56	0.0281	46.81

[0159]

[0160]

표 18 및 표 19에 사용된 약어는 하기 의미를 갖는다:

[0161]

• **Meq**는 카복실산 또는 하이드록실 말단 그룹과 같은 특정 작용기의 밀리당량이다. 본 발명의 분산액의 경우, 이들은 예비중합체 또는 캡핑된 글리콜 (CG) kg당 밀리당량으로 표시된다.

[0162]

• **TP1, TP2, TP301, TP3**은 하중력(load power)을 나타낸다. 이것은 필름 샘플이 특정 연신 (0-300%) 사이클에서 특정 비율로 연신될 때의 힘이다. **TP1**은 필름이 100%로 연신됨을 의미한다. **TP2**는 필름이 최초 0 내지 300% 연신 사이클에서 200%로 연신되는 연신력 (하중력이라고도 함)을 의미한다. **TP301**은 필름이 제1 연신 사이클에서 300%로 연신됨을 의미한다. **TP3**은 필름이 제5 연신 사이클에서 300%로 연신됨을 의미한다.

[0163]

• **DEC**는 응력 감쇠 측정이다. 필름 샘플이 300% 연신율로 제5 시간 동안 연신되면, 이것은 힘을 결정한다 (5TP300). 샘플이 이 연신율에서 30초 동안 유지되면, 응력 이완으로 인해 힘이 떨어질 것이다. 회복을 위한 장력을 풀기 바로 전에 30초 동안 유지한 후에 수집된 힘 데이터는 5TM300이다.

[0164]

$DEC = (5TP300 - 5TM300) \times 100 / 5TP300$

[0165]

• **TM2**는 제5 0 내지 300% 연신 사이클에서 200% 연신율에서 측정된 필름 샘플의 회복력 (하중 제거력이라고도 함)이다.

[0166]

• **TM1**은 제5 연신 사이클에서 100% 연신율에서 측정된 DEC 측정 후의 필름 샘플의 복원력 또는 하중 제거력이다.

[0167]

• **ELO**는 필름 샘플이 제6 사이클에서 연신될 때의 파단 신도이다.

[0168]

• **TEN**은 필름 샘플이 제6 사이클에서 연신될 때의 인장 강도 또는 인성이다.

[0169]

• **SET**는 필름 샘플의 복원력이 0에 도달할 때 5회 연신 사이클 후에 회복되지 않은 세트이다.

[0170]

• 필름 샘플의 두께가 다르기 때문에 힘 데이터는 1 데니어당 그래프로 표준화되었다.

[0171]

**실시예 6: 인장 강도의 비교**

[0172]

본 발명의 수성 폴리우레탄 분산액으로 제조된 필름의 인장 강도를 개선시키고, 이를 비교 예 F-70 및 F-120과 비교하기 위한 실험을 수행하였다.

[0173]

표 20 (상기 표 18 및 19에 제시된 데이터를 재구성함)에서 나타난 바와 같이, 동일한 조성 제어 파라미터 하에서, F-70 및 F-120으로 제조된 필름은 본 발명의 필름보다 더 우수한 균형 잡힌 인장 특성 (더 높은 하중력 및 하중 제거력, 더 높은 인성)을 가졌다.

표 20

샘플 파트	NCO/OH 비	Meq 산/kg CG	Meq 모놀/kg CG	TP2 (g/den)	DEC (%)	TM2 (g/den )	TEN (g/den)	SET (%)
예 54	1.3700	185.0	40.00	0.0064	33.46	0.0008	0.0098	98.35
예 55	1.3700	185.0	50.00	0.0062	38.82	0.0004	0.0062	80.71
예 59	1.3700	155.0	30.00	0.0055	39.68	0.0003	0.0064	129.57
F-120	1.373	184.5	0.00	0.0256	11.11	0.0104	0.1332	26.64
F-70	1.370	185.0	40.00	0.0173	13.01	0.0045	0.0281	46.81

[0174]

[0175]

NCO/OH 비 및 모놀 종료제의 양 (Meq 모놀/kg CG)을 변경하여 표 21에 나타난 바와 같은 새로운 샘플을 제조하였다. 이러한 새로운 샘플 (예 60-65)의 인장 강도를 시험한 후에, 1.370 이상의 NCO/OH 비 증가 및/또는 종료제 감소 (Meq 모놀/kg CG)로 인장 성능이 개선된 것으로 밝혀졌다.

표 21

파트 번호	예 60 (D160317)	예 61 (D160318)	예 62 (D160322)	예 63 (D160318-2)	예 64 (D160329)	예 65 (D160331)
NCO/OH 비	1.6000	1.5000	1.8000	1.5000	1.9000	2.0000
% NCO 목표	2.9717	2.5060	3.8707	2.5060	4.3049	4.7292
Meq 산/kg CG	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0
Meq 모놀/kg CG	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
pH	pH - 6.56	pH - 6.60	pH - 6.95	pH - 7.50	pH - 6.72	pH - 6.76
예비중합체:						
캡핑된 글리콜						
레시파, 배치 Wt, g	1200	1200	1200	1200	1200	1200
T-1800 글리콜, g	873.37	888.59	843.97	888.59	829.78	815.90
PICM, g	296.86	281.63	326.25	281.63	340.45	354.32
DMPA, g	29.78	29.78	29.78	29.78	29.78	29.78
헥산올, g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
촉매, mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
캡핑 온도, °C	90	90	90	90	90	90
캡핑 시간, min	240	240	240	240	240	240
측정된 FBV	1749	1208	1047	3164	779	568
분산 레시파						
분산된 캡핑된						
글리콜, g	746.60	802.60	759.30	714.90	779.00	779.10
DI 수, g	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00
Dowfax 2A1, g	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
TEA, g	14.12	14.12	14.12	14.12	14.12	14.12
BYK 012, g	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
실리콘 65, g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
기타, g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
증점제, g	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50
Irganox 245, g	11.00	11.00	11.00	11.00	11.00	11.00
총 중량, g	1818.92	1871.52	1828.22	1783.82	1847.92	1848.02
계산된 총 고형물, wt%	43.88	45.46	44.16	42.77	44.76	44.76

[0176]



표 22

파트	NCO/ OH 비	Meq 산/kg CG	Meq 모놀/ kg CG	1TP100 (g/den)	1TP200 (g/den)	1TP300 (g/den)	5TP100 (g/den)	5TP200 (g/den)	5TP300 (g/den)
예 63	1.500	185.0	0.00	0.0223	0.0300	0.0420	0.0144	0.0214	0.0307
예 60	1.600	185.0	0.00	0.0266	0.0380	0.0592	0.0164	0.0251	0.0397
예 62	1.800	185.0	0.00	0.0354	0.0530	0.0911	0.0189	0.0306	0.0585
예 64	1.900	185.0	0.00	0.0394	0.0605	0.1311	**	**	**
예 65	2.000	185.0	0.00	***	***	***	***	***	***
F-120	1.373	184.5	0.00	0.0193	0.0256	0.0358			0.0223
F-70	1.370	185.0	40.00	0.0137	0.0173	0.0220			0.0112

\*\* 필름 스트립은 0-300%의 5 회의 연신 사이클을 완료하기 전에 깨졌다.

\*\*\* 필름은 너무 단단하여 인스트론 시험에 충분한 양호한 품질의 뒷면 용지에서 벗겨  
낼 수 없었다.

[0177]

표 23

파트	NCO/OH 비	DEC (%)	TM2 (g/den)	TM1 (g/den)	ELO (%)	TEN (g/den)	SET (%)
예 63	1.500	16.34	0.0144	0.0094	522.80	0.1810	21.84
예 60	1.600	20.00	0.0156	0.0104	494.83	0.2191	21.57
예 62	1.800	24.83	0.0171	0.0107	406.67	0.1543	24.60
예 64	1.900	**	**	**	**	**	**
예 65	2.000	***	***	***	***	***	***
F-120	1.373	11.11	0.0104	0.0062	618.78	0.1332	26.64
F-70	1.370	13.01	0.0045	0.0016	586.56	0.0281	46.81

\*\* 필름 스트립은 0-300%의 5 회의 연신 사이클을 완료하기 전에 깨졌다.

\*\*\* 필름은 너무 단단하여 인스트론 시험에 충분한 양호한 품질의 뒷면 용지에서 벗겨  
낼 수 없었다.

[0178]

[0179]

표 22 및 표 23의 Meq 산 또는 모놀/kg CG, 데니어, TP, DEC, TM, ELO, TEN 및 SET은 상기 표 18 및 19와 동일한 의미를 갖는다. 또한, 예를 들어, 1TP100은 필름이 최초 (0-300 %) 연신 사이클에서 원래 길이의 100% 또는 2배로 연신됨을 의미하며; 5TP200은 필름 샘플이 제5 (0-300 %) 연신 사이클에서 원래 길이의 200% 또는 3배로 연신됨을 의미한다. 5회 사이클 동안 연신시킨 후, 필름 샘플은 깨질 때까지 줄곧 다시 연신된다.

[0180]

표 22 및 표 23에 제시된 데이터에 나타난 바와 같이, 본 발명의 필름에 대한 최상의 인장 특성은 10,000보다 큰 폴리머 수 평균 분자량을 갖는, 1.50 내지 1.90의 NCO/OH 비를 갖는 분산액으로부터 얻어지는 것으로 밝혀졌다. NCO/OH 비가 1.50 미만이면, 필름은 부적절한 힘 (연신/회복)을 가졌으며, NCO/OH 비가 1.90 초과이면, 필름은 낮은 신도로 부서지기 쉽다.

[0181]

#### 실시예 7: 개선된 내염소성

[0182]

본 발명의 수성 분산액이 도포된 직물의 내염소성을 평가하기 위한 실험이 수행되었다. 직물은 하기 절차에 따

라 염소 노출에 대한 연신 및 회복 특성의 내구성에 대해 시험되었다. 25℃, pH 7.5, 및 3.5ppm의 활성화된 염소 수준으로 수조를 유지함으로써 염소화된 물 조건 (염소화된 환경이라고도 함, 종래의 염소화된 물을 시뮬레이션하기 위함)을 만들었다. 식물 샘플을 수조에 완전히 담그고, 240시간의 기간 동안 24회/분의 속도로 0에서 40%까지 연속적으로 연신시켰다. 시간당 3회, 직물을 40%까지 신장시키는데 필요한 그램 단위 하중의 양을 측정하고 기록하였다. 240시간 노출이 끝나면 0시간의 개시 하중과 다른 측정된 시간 기간 (예를 들어, 침수하고 180시간 후)에서의 하중 사이의 백분율 변화를 계산했다. 또한, 직물을 염소조에서 제거하고 만졌을 때 마를 때까지 공기 건조시킨 후, 직물을 도포되고 건조된 수성 분산액의 파손 또는 완전성에 대해 육안으로 검사하였다.

[0183] 원형 니트 직물 (직물 A)은 40 데니어-34 필라멘트 나일론 6,6 원사 69%와 55 데니어 스판덱스 (LYCRA® 섬유 유형 275Z) 31%를 조합하여 28GG 기계상에서 생산되었다. 상기 직물은 종래의 직물 가공을 사용하여 제조되었다. 이 직물 샘플을 종래의 스크린 인쇄를 사용하여 상기 실시예 2의 수성 폴리우레탄 분산액으로 처리한 다음 상기 직물을 160℃로 60초 동안 가열하는 경화 단계로 처리하였다.

[0184] 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산액의 적용 여부에 따른 직물의 성능 및 내염소성을 하기 표 24에 나타내었다. 특히, 표 24는 염소화된 환경에서 침수 후 특정 시간 간격에서 40% 신도까지의 하중 (또는 직물 모듈러스)을 보여준다. 표 24에 나타난 바와 같이, 분산액의 도포 및 경화 후, 40% 신도까지의 직물 모듈러스는 43% (505g에서 723g으로) 증가하였다. 서로 다른 시험 시간 기간에 염소 노출 후 샘플의 모듈러스를 시험한 후, 직물 A의 연신력과 비교하여 분산액 ("직물 A 플러스")을 갖는 직물의 연신력은 항상 30% 이상 더 컸다. 180시간에서, 샘플들 간의 직물 모듈러스의 증가는 41%로 측정되었고, 이는 43%의 0시간에서의 초기 측정된 차이와 거의 동일하다.

[0185] 180시간에서, 40% 신도까지의 직물 모듈러스는 염소화된 조건 (320g에서 453g으로)에 노출된 후에 41% 증가했다. 이는 예기치 않은 탁월한 상업적 목적 및 용도의 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산액이 염소화된 환경에서 내구성 있는 방식으로 모듈러스를 증가시키는 것을 확인한다.

[0186] 염소화된 베스에서 180시간 후에, 직물 A 플러스 및 처리되지 않은 직물 A의 샘플은 신장 하중에서 절대적으로 동일한 63% 감소를 나타낸다. 이것은 직물의 성능이 백분율로 두 샘플 간에 변함이 없음을 확인한다. 종합하여 보면, 활성화된 염소에 대한 노출로 인한 특성 손상에 대한 폴리우레탄계 재료의 내성을 개선시키는 것으로 당 업계에 공지된, 미국 특허 번호 5,626,960에 기재된 것과 같은 추가 기술을 분산액이 포함하지 않는 것을 고려하면, 이러한 결과는 특히 놀랍다. 성능을 더욱 더 개선하고자 하는 경우, 미국 특허 번호 5,626,960에 기재된 것과 같은 첨가제를 또한 포함할 수 있음이 이해된다.

표 24

염소화된 환경에서 직물 샘플의 40% 신장을 위한 하중

직물 샘플	40% 신장 하중 (g) - 0 시간	20 시간	60 시간	100 시간	140 시간	180 시간	염소 환경에서 180 시간 후 하중 감소%
직물 A (대조군)	505	493	484	457	396	320	63%
직물 A 플러스 (분산액이 도포된 직물 A)	723	653	629	602	542	453	63%
도포된 분산액으로 인한 힘의 증가%	43%	32%	30%	32%	37%	41%	

[0187]

[0188] 실시예 8: DMAMP를 함유하는 수성 폴리우레탄 분산액

[0189] 표 25에 나타난 조성 구성에 따라, TEA 대신에 DMAMP 및 EDA를 중화제로서 사용하여 수성 폴리우레탄 분산액을 제조하였다.

표 25

예 80	
NCO/OH 비	1.6000
%NCO 목표	2.9717
Meq 산/kg CG	185.0
Meq 모놀/kg CG	0.00
캡핑된 글리콜 레시피, 배치 Wt, g	1200
T-1800 글리콜, g	873.37
PICM, g	296.86
DMPA, g	29.78
헥산올, g	0.00
촉매, mg	120 (K-KAT 640)
캡핑 온도, °C	90
캡핑 시간, min	150
측정된 FBV	
분산 레시피	
분산된 캡핑된 글리콜, g	750.00
DI 수, g	1100.00
Dowfax 2A1, g	23.00
DMAMP, g	20.33
BYK 012, g	2.30
실리콘 65, g	0.00
EDA, g	7.97
증점제, g	18.00
Irganox 245, g	11.00
총 중량, g	1932.60
계산된 총 고형물, wt%	41.62

[0190]

[0191] 예 80의 필름 특성을 시험하였다. 그 결과를 예 60, 62, 63 및 64 (상기 표 22 및 23에서 나타냄)의 필름 특성도 함께, 하기 표 26 및 27에 나타내었다.

표 26

파트	NCO/OH 비	Meq 산/kg CG	1TP100 (g/den)	1TP200 (g/den)	1TP300 (g/den)	5TP100 (g/den)
예 80 (DMAMP)	1.600	185.0	0.0314	0.0446	0.0717	0.0145
예 63	1.500	185.0	0.0223	0.0300	0.0420	0.0144
예 60	1.600	185.0	0.0266	0.0380	0.0592	0.0164
예 62	1.800	185.0	0.0354	0.0530	0.0911	0.0189
예 64	1.900	185.0	0.0394	0.0605	0.1311	*

\* 필름 스트립은 0-300%의 5 회의 연신 사이클을 완료하기 전에 깨졌다.

[0192]

표 27

파트	5TP200 (g/den)	5TP300 (g/den)	DEC (%)	TM2 (g/den)	TM1 (g/den)	ELO (%)	TEN (g/den)	SET (%)
예 80 (DMAMP)	0.0233	0.0390	24.44	0.0122	0.0069	542.20	0.2247	34.48
예 63	0.0214	0.0307	16.34	0.0144	0.0094	522.80	0.1810	21.84
예 60	0.0251	0.0397	20.00	0.0156	0.0104	494.83	0.2191	21.57
예 62	0.0306	0.0585	24.83	0.0171	0.0107	406.67	0.1543	24.60
예 64	*	*	*	*	*	*	*	*

\* 필름 스트립은 0-300%의 5 회의 연신 사이클을 완료하기 전에 깨졌다.

[0193]

[0194]

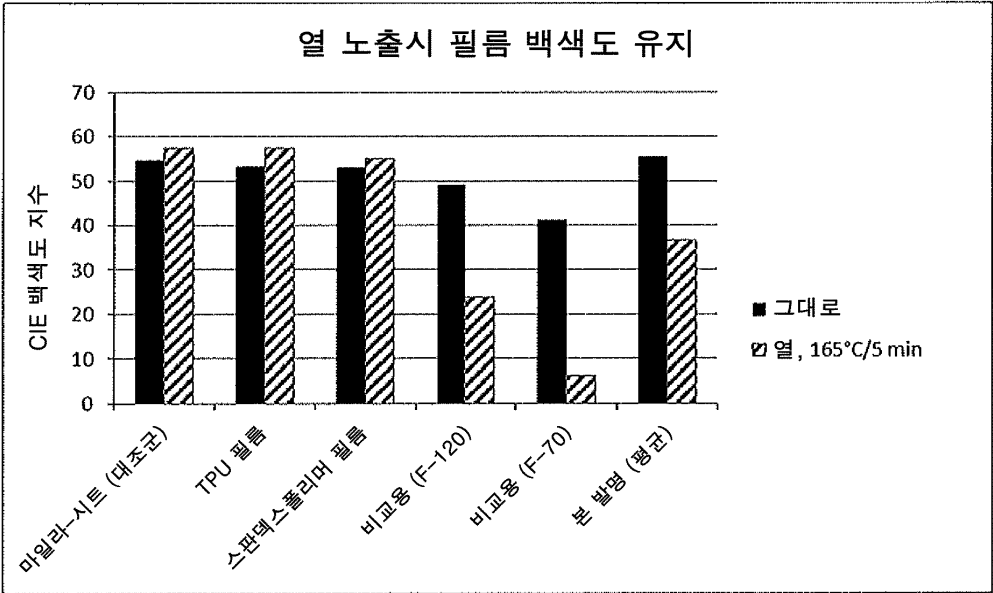
표 26 및 27의 검토에서 알 수 있듯이, DMAMP를 사용하여 제작한 필름은 TEA를 사용하여 제작한 필름에 필적할 만한 개선된 인장 특성 (더 높은 하중 및 하중 제거력, 더 높은 인성)을 갖는다.

[0195]

당업자가 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 사상을 벗어나지 않으면서, 본 명세서에 설명된 구현예에 많은 변경 및 수정이 가해질 수 있다. 이러한 모든 변형은 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 의도된다.

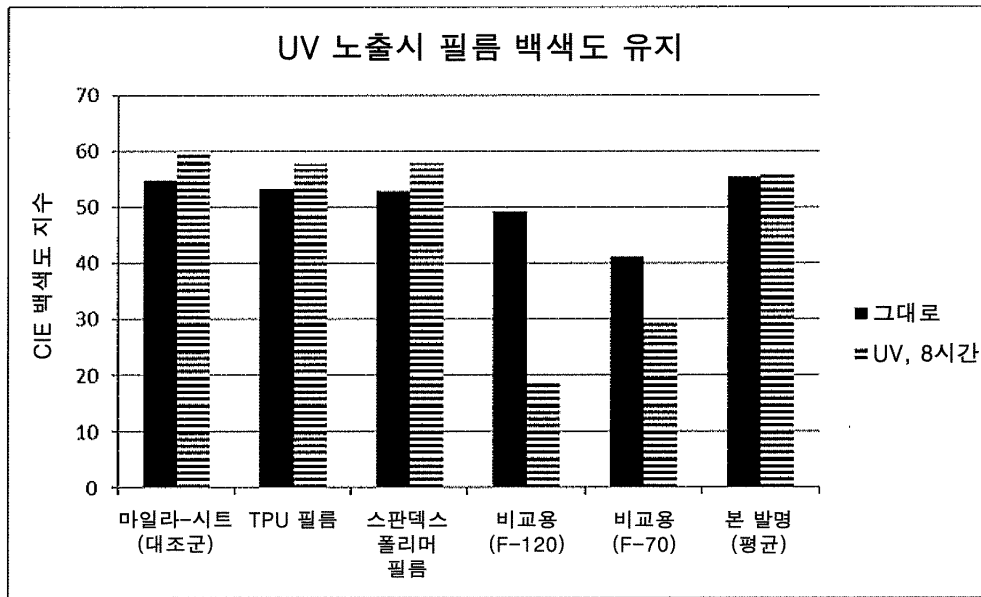
도면

도면1





도면2



도면3

