



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101184530 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200680017091. 3

A61K 8/90 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 04. 28

A61K 8/91 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 18/12 (2006. 01)

11/132, 107 2005. 05. 18 US

C08G 18/28 (2006. 01)

C08G 18/32 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08G 18/42 (2006. 01)

2007. 11. 16

C08G 18/48 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C08G 18/61 (2006. 01)

PCT/US2006/016498 2006. 04. 28

C08G 18/66 (2006. 01)

C08G 18/08 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02006/124250 EN 2006. 11. 23

(56) 对比文件

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

US 6274129 B1, 2001. 08. 14, 说明书第 3-14 栏.

地址 美国俄亥俄

US 20050209428 A1, 2005. 09. 22, 说明书 0009-0122 段.

(72) 发明人 K·塔马里塞尔维

CN 1346631 A, 2002. 05. 01, 说明书 1-5 页.

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

US 20030195293 A1, 2003. 10. 16, 说明书 0009、0065、0090-0114 段, 权利要求 1-75.

利商标事务所 11038

代理人 龙传红

审查员 吕茂平

(51) Int. Cl.

A61K 8/86 (2006. 01)

A61K 8/87 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 32 页

(54) 发明名称

基于透气性聚氨酯的头发固定组合物

(57) 摘要

头发固定剂组合物, 包含垂直湿蒸气透过速率 (MVTR) 大于约 500gms/m²/24hr 的透气性聚氨酯, 所述聚氨酯包含: (a) 聚(氧化烯) 侧链单元, 其量占所述聚氨酯的约 12wt% - 约 80wt%, 其中 (i) 所述聚(氧化烯) 侧链单元中的氧化烯基团具有 2 至 10 个碳原子并且是未取代的、取代的、或既有未取代的又有取代的, (ii) 至少约 50wt% 所述氧化烯基团是氧化乙烯, 和 (iii) 所述侧链单元的所述量是 (i) 当所述侧链单元的分子量低于约 600 克/摩尔时为至少约 30wt%, (ii) 当所述侧链单元的分子量是约 600 至约 1,000 克/摩尔时为至少约 15wt%, 和 (iii) 当所述侧链单元的分子量超过约 1,000 克/摩尔时为至少约 12wt%, 和 (b) 聚(氧化乙烯) 主链单元, 其量低于所述聚氨酯的约 25wt%。

1. 头发固定剂组合物, 包含:

I) 垂直湿蒸气透过速率 (MVTR) 大于 $500\text{gms/m}^2/24\text{hr}$ 的聚氨酯, 包含:

(a) 聚(氧化烯)侧链单元, 其量占所述聚氨酯的 12wt% - 80wt%, 其中 (i) 所述聚(氧化烯)侧链单元中的氧化烯基团具有 2 至 10 个碳原子并且是未取代的、取代的、或既有未取代的又有取代的, (ii) 至少 50wt% 所述氧化烯基团是氧化乙烯, 和 (iii) 所述侧链单元的量是当所述侧链单元的分子量低于 600 克/摩尔时为至少 30wt%, 当所述侧链单元的分子量是 600 至 1,000 克/摩尔时为至少 15wt%, 和当所述侧链单元的分子量超过 1,000 克/摩尔时为至少 12wt%, 和

(b) 聚(氧化乙烯)主链单元, 其量低于所述聚氨酯的 25wt%;

II) 选自水、有机溶剂和其混合物的稀释剂; 和

III) 至少一种第二头发固定性聚合物, 其选自聚氧亚乙基化乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物, 乙酸乙烯酯巴豆酸共聚物, 聚乙烯基甲基醚 (PVM)/马来酸 (MA) 的一烷基酯, PVM/MA 共聚物的乙基、丁基和异丙酯, 丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基-丙烯酰胺三元共聚物, 聚(甲基丙烯酸/丙烯酰胺甲基丙烷磺酸), 辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物, 丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺共聚物, 乙酸乙烯酯 (VA)/巴豆酸酯/新癸酸乙烯酯共聚物, 聚(N-乙烯基乙酰胺), 聚(N-乙烯基甲酰胺), 改性的玉米淀粉, 聚苯乙烯磺酸钠, 聚季铵盐-16, 聚季铵盐-28, 聚季铵盐-29, 聚季铵盐-46, 聚季铵盐-55, 聚酰亚胺-1, 聚氨酯-1、聚氨酯-6、聚氨酯-10、聚氨酯-18、聚氨酯-19, 乙烯基吡咯烷酮 (VP)/丙烯酸酯/甲基丙烯酸月桂酯共聚物, 己二酸/二甲基氨基羟基丙基二亚乙基三胺/丙烯酸酯共聚物, methacrylol 乙基甜菜碱/丙烯酸酯共聚物, 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), VP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物, VP/甲基丙烯酰胺/乙烯基咪唑共聚物, VP/二甲基氨基丙基丙烯酰胺 (DMA) 丙烯酸酯共聚物, VP/乙烯基己内酰胺/DMA 丙烯酸酯共聚物, 乙烯基己内酰胺/VP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物, VA/马来酸丁酯/丙烯酸异冰片酯共聚物, VA/巴豆酸酯共聚物, 丙烯酸酯/丙烯酰胺共聚物, VA/巴豆酸酯/丙酸乙酯共聚物, VP/乙酸乙酯/丙酸乙酯三元共聚物, VP/乙酸乙酯共聚物, VP/丙烯酸酯共聚物, 丙烯酸酯/羟基丙烯酸酯共聚物, 丙烯酸酯/羟基酯丙烯酸酯共聚物, 丙烯酸酯/stereth-20 甲基丙烯酸酯共聚物, 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸共聚物, 二甘醇/环己烷二甲醇/间苯二酸酯/磺基间苯二酸酯共聚物(聚酯-1), VA/马来酸烷基半酯/N-取代的丙烯酰胺三元共聚物, 乙烯基己内酰胺/VP/甲基丙烯酰胺基氨基丙基氯化三甲基铵三元共聚物, 甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯共聚物/胺盐, 聚乙烯基己内酰胺, 羟丙基瓜尔胶, 羟丙基瓜尔胶氯化羟丙基三甲铵, 聚(甲基丙烯酸/丙烯酰胺甲基丙烷磺酸 (AMPSA)), 亚乙基羧酰胺 (EC)/AMPSA/甲基丙烯酸 (MAA), 聚氨酯/丙烯酸酯共聚物和氯化羟丙基三甲铵瓜尔胶, 丙烯酸酯共聚物, 丙烯酸酯交联聚合物, AMP-丙烯酸酯/甲基丙烯酸烯丙酯共聚物, 聚丙烯酸酯-6, 聚丙烯酸酯-8, 聚丙烯酸酯-9, 聚丙烯酸酯-14, 丙烯酸酯/丙烯酸月桂酯/丙烯酸十八烷基酯/氧化乙胺甲基丙烯酸酯共聚体, 吡咯烷酮聚氨基葡萄糖的羧酸盐, 乙醇酸聚氨基葡萄糖酯, 肉桂胶的季氨化衍生物。

2. 权利要求 1 的头发固定剂组合物, 其中所述稀释剂是选自醇、酮、醚和其混合物的有机溶剂。

3. 权利要求 2 的头发固定剂组合物, 其中所述醇是二醇。

4. 权利要求 1 的头发固定剂组合物, 其中所述稀释剂是包含水和醇的水醇

(hydroalcohol), 所述醇选自支化和未支化 C_1-C_4 醇。

5. 权利要求 1 的头发固定剂组合物, 还包含一种或多种选自以下物质的组分: 增塑剂、螯合剂、稀释剂、香料、增溶剂、推进剂、着色剂、梳理助剂、渗透剂、抗静电剂、抗氧化剂、保湿剂、头发调理剂、润滑剂、柔润剂、中和剂、防腐剂、铺展助剂、UV 吸收剂、表面活性剂、调理聚合物、维生素、粘度调节剂和乳化剂。

6. 权利要求 5 的头发固定剂组合物, 其中所述粘度调节剂是粘度改进剂。

7. 权利要求 1 的头发固定剂组合物, 其中所述聚(氧化烯)侧链单元占所述聚氨酯的 15wt% - 60wt%, 所述聚(氧化乙烯)主链单元低于所述聚氨酯的 15wt%。

8. 权利要求 7 的头发固定剂组合物, 其中所述聚(氧化烯)侧链单元占所述聚氨酯的 20wt% - 50wt%, 所述聚(氧化乙烯)主链单元低于所述聚氨酯的 5wt%。

9. 权利要求 1 的头发固定剂组合物, 其中所述聚(氧化烯)侧链单元包含聚(氧化乙烯)单元。

10. 权利要求 7 的头发固定剂组合物, 其中所述聚(氧化烯)侧链单元包含聚(氧化乙烯)单元。

11. 权利要求 8 的头发固定剂组合物, 其中所述聚(氧化烯)侧链单元包含聚(氧化乙烯)单元。

12. 权利要求 1 的头发固定剂组合物, 其中所述聚氨酯包含 (1) 至少一种具有平均 2 或多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯和 (2) 至少一种每分子具有平均两个或多个羟基基团的多元醇的反应产物。

13. 权利要求 12 的头发固定剂组合物, 其中所述聚氨酯包含以下物质的反应产物: (1) 至少一种具有平均 2 至 4 个异氰酸酯基团的多异氰酸酯, (2) 聚酯多元醇, 聚醚多元醇, 聚硅氧烷多元醇, 乙氧基化聚硅氧烷多元醇, 或其组合, 和 (3) 扩链剂, 包括水, 具有平均 2 或更多个伯或仲胺基团的无机或有机多元胺或其组合, 多元醇, 脲, 或其组合。

14. 权利要求 13 的头发固定剂组合物, 其中所述扩链剂包括选自以下化合物: 二亚乙基三胺、乙二胺、间-亚二甲苯基二胺、氨基乙基乙醇胺、2-甲基戊烷二胺、丙二胺、丁二胺、六亚甲基二胺、亚环己基二胺、苯二胺、甲苯二胺、3,3'-二氯联苯胺、4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、磺化伯胺、磺化仲胺、乙二醇、二甘醇、新戊二醇、丁二醇、己二醇、脲、肼和其混合物。

15. 权利要求 13 的头发固定剂组合物, 其中所述聚氨酯具有在其中反应的至少一种不具有所述侧链的含活性氢的化合物, 且所述化合物具有分子量 50 至 10,000 克/摩尔。

16. 权利要求 15 的头发固定剂组合物, 其中不具有所述侧链的所述含活性氢的化合物包括具有分子量 200 至 6,000 克/摩尔的多元醇或多元胺。

17. 权利要求 16 的头发固定剂组合物, 其中不具有所述侧链的所述含活性氢的化合物包括具有 300 至 3,000 克/摩尔的分子量。

18. 权利要求 17 的头发固定剂组合物, 其中不具有所述侧链的所述含活性氢的化合物包括聚硅氧烷多元醇、乙氧基化聚硅氧烷多元醇、聚四氢呋喃、聚乙二醇、聚丙二醇、聚(氧化乙烯)、聚(己二酸丁二醇酯)、己烷己二酸酯间苯二甲酸酯聚酯、或其组合。

19. 权利要求 17 的头发固定剂组合物, 其中所述多异氰酸酯包括二异氰酸酯。

20. 权利要求 19 的头发固定剂组合物, 其中所述二异氰酸酯包括间-四甲基苯二甲基

二异氰酸酯、对-四甲基苯二甲基二异氰酸酯、1,1'-亚甲基二-4-(异氰酸根合环己烷)、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、或其组合。

21. 权利要求 1 的头发固定剂组合物,其中所述聚氨酯还具有在其中反应的至少一种具有至少一个可交联官能团的化合物。

22. 权利要求 21 的头发固定剂组合物,其中所述可交联官能团包括羧基、羰基、胺、羟基、酰肼或其组合。

23. 权利要求 22 的头发固定剂组合物,其中所述具有至少一个可交联官能团的化合物具有结构式 $(HO)_xQ(COOH)_y$, 其中 Q 是具有 1-12 个碳原子的直或支链烃基团, x 和 y 是 1-3。

24. 权利要求 23 的头发固定剂组合物,其中所述具有至少一个可交联官能团的化合物包括至少一种二羟基羧酸。

25. 权利要求 24 的头发固定剂组合物,其中所述二羟基-羧酸包括二羟甲基丙酸。

26. 权利要求 18 的头发固定剂组合物,其中所述扩链剂包括选自以下的化合物:二亚乙基三胺、乙二胺、间-亚二甲苯基二胺、氨基乙基乙醇胺、2-甲基戊烷二胺、丙二胺、丁二胺、六亚甲基二胺、亚环己基二胺、苯二胺、甲苯二胺、3,3'-二氯联苯胺、4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、磺化伯胺、磺化仲胺、乙二醇、二甘醇、新戊二醇、丁二醇、己二醇、脲、肼、和其混合物。

27. 权利要求 24 的头发固定剂组合物,其中所述扩链剂包括选自以下的化合物:二亚乙基三胺、乙二胺、间-亚二甲苯基二胺、氨基乙基乙醇胺、2-甲基戊烷二胺、丙二胺、丁二胺、六亚甲基二胺、亚环己基二胺、苯二胺、甲苯二胺、3,3'-二氯联苯胺、4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、磺化伯胺、磺化仲胺、乙二醇、二甘醇、新戊二醇、丁二醇、己二醇、脲、肼、和其混合物。

28. 权利要求 15 的头发固定剂组合物,其中所述聚氨酯还具有在其中反应的至少一种具有至少一个可交联官能团的化合物。

基于透气性聚氨酯的头发固定组合物

[0001]

发明领域

[0002] 本发明涉及用来制备具有优异透气性,即高湿蒸气透过速率(MVTR)的聚氨酯的水基聚氨酯分散体和它们在头发固定剂组合物中的用途。这种聚氨酯包含:(a)聚(氧化烯)侧链单元,其量占所述聚氨酯的约12wt%—约80wt%,其中(i)所述聚(氧化烯)侧链单元中的氧化烯基团具有2至10个碳原子并且是未取代的、取代的、或既有未取代的也有取代的,(ii)至少约50wt%所述氧化烯基团是氧化乙烯,和(iii)当所述侧链单元的分子量低于约600克/摩尔时所述侧链单元的量至少约30wt%,当所述侧链单元的分子量是约600至约1,000克/摩尔时为至少约15wt%,和当所述侧链单元的分子量超过约1,000克/摩尔时为至少约12wt%,和(b)聚(氧化乙烯)主链单元,其量低于所述聚氨酯的约25wt%。

[0003]

发明背景

[0004] 美国专利号5,700,867涉及一种具有离子官能团,聚氧亚乙基单元和胍基团的含水聚氨酯分散体并用作油墨、涂料或粘合剂。所述聚氧亚乙基单元可在所述含水聚氨酯的主链中、在主链的末端或在侧链中。聚氧亚乙基单元的含量是树脂重量的约20%重量或更低。该组合物的理想性能包括储存稳定性、耐水性、颜料分散性和粘附性。没有教导或提示该组合物的透气性能或侧链和主链聚氧亚乙基的量和长度在获得透气性和其它合适的聚氨酯性能时的重要性。

[0005] 美国专利号5,043,381涉及具有侧聚氧亚乙基链和一个交联点/3,000至100,000原子量单位的非离子水可分散的聚氨酯的含水分散体。美国专利4,992,507涉及具有侧聚氧亚乙基链和游离酸或游离叔氨基基团的非离子、水可分散的聚氨酯的含水分散体。具有侧聚氧亚乙基链的二醇和二异氰酸酯在后两篇专利,如分别在美国专利号3,905,929和3,920,598中有一般性提及。这些分散体可用作涂料组合物,但后四篇参考文件没有教导或提示该组合物的透气性能或侧链和主链聚氧亚乙基的量和长度在获得透气性和其它合适的聚氨酯性能时的重要性。

[0006] 美国专利4,983,662涉及含水可自交联涂料组合物,包含至少一种聚氨酯的含水分散体和具有设置在其中的胍(或脲)官能团和羰基官能团,经由在成膜过程中和/或之后形成甲亚胺而提供该聚氨酯聚合物所参与的可自交联反应。没有教导或提示该组合物的透气性能或侧链和主链聚氧亚乙基的量和长度在获得透气性和其它合适的聚氨酯性能时的重要性。另外,申请人的透气性聚氨酯不含胍官能团或脲官能团。

[0007] 美国专利号4,190,566涉及具有基本上线形分子结构和侧聚氧化烯链的非离子、水可分散的聚氨酯,所述链具有约3至30%重量的侧聚氧化烯聚醚链。该链由约40-95%氧化乙烯单元和5-60%选自氧化丙烯,氧化丁烯和氧化苯乙烯的某些其它氧化烯单元组成。其中列举的许多用途中有涂料,但没有教导该组合物的透气性能或侧链和主链聚氧亚乙基的量和长度在获得透气性和其它合适的聚氨酯性能时的重要性。

[0008] 美国专利4,092,286涉及具有基本上线形分子结构的水可分散的聚氨酯弹性体,特征在于(a)基于整个聚氨酯约0.5至10%重量的侧聚氧化烯单元和(b) $=N^+$

=, $-\text{COO}^-$ 或 $-\text{SO}_3^-$ 基团的含量约 0.1-15 毫当量 /100g。其中列举的许多用途中有涂料,但没有教导或提示该组合物的透气性能或侧链和主链聚氧亚乙基的量和长度在获得透气性和其它合适的聚氨酯性能时的重要性。

[0009] 需要一种与已有技术聚氨酯相比具有改进的湿蒸气透过速率和其它改进的性能的可用于生产薄膜、涂料和其它组合物的水基聚氨酯分散体。

[0010] 发明概述

[0011] [0008] 透气性聚氨酯包含:(a) 聚(氧化烯)侧链单元,其量占所述聚氨酯的约 12wt% - 约 80wt%,其中 (i) 所述聚(氧化烯)侧链单元中的氧化烯基团具有 2 至 10 个碳原子并且是未取代的、取代的、或即有未取代的也有取代的,(ii) 至少约 50wt% 所述氧化烯基团是氧化乙烯,和 (iii) 侧链单元的量 (i) 当所述侧链单元的分子量低于约 600 克 / 摩尔时为至少约 30wt%, (ii) 当所述侧链单元的分子量是约 600 至约 1,000 克 / 摩尔时为至少约 15wt%,和 (iii) 当所述侧链单元的分子量超过约 1,000 克 / 摩尔时为至少约 12wt%,和 (b) 聚(氧化乙烯)主链单元,其量低于所述聚氨酯的约 25wt%。

[0012] 此类透气性聚氨酯的优选的制备方法包括:

[0013] (A) 使以下物质反应以形成异氰酸酯封端的预聚物:(1) 至少一种具有平均约两个或多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯;(2) 至少一种含活性氢的化合物,包含 (a) 聚(氧化烯)侧链单元,其量占所述聚氨酯的约 12wt% - 约 80wt%,其中 (i) 所述聚(氧化烯)侧链单元中的氧化烯基团具有 2 至 10 个碳原子并且是未取代的、取代的、或既有未取代的也有取代的,(ii) 至少约 50wt% 所述氧化烯基团是氧化乙烯,和 (iii) 所述侧链单元的所述量是当所述侧链单元的分子量低于约 600 克 / 摩尔时为至少约 30wt%,当所述侧链单元的分子量是约 600 至约 1,000 克 / 摩尔时为至少约 15wt%,和当所述侧链单元的分子量超过约 1,000 克 / 摩尔时为至少约 12wt%,和 (b) 聚(氧化烯)主链单元,其量低于所述聚氨酯的约 25wt%;(3) 优选至少一种不包含聚(氧化烯)侧链单元的其它含活性氢的化合物;和 (4) 非必要的至少一种具有至少一个可交联官能团的化合物,以形成异氰酸酯封端的预聚物;

[0014] (B) 将所述预聚物分散在水中,通过与水、具有平均约 2 或更多个伯和 / 或仲胺基团的无机或有机多元胺、多元醇、脲、或其组合的至少一种反应而使所述预聚物扩链;和

[0015] (C) 然后进一步加工步骤 (B) 的扩链分散体,以形成垂直湿蒸气透过速率 (MVTR) 超过约 500gms/m²/24 小时的组合物或制品。

[0016] 使用此类分散体制成的涂层和其它制品具有优异的透气性,即高的湿蒸气透过速率 (MVTR) 并且可以在没有挥发性有机化合物如溶剂、中和胺或此两者的情况下制成。

[0017] 发明详述

[0018] 本发明涉及以一种优选的方法制备的透气性聚氨酯,该方法包括:

[0019] (A) 使以下物质反应以形成异氰酸酯封端的预聚物:(1) 至少一种具有平均约两个或多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯;(2) 至少一种含活性氢的化合物,包含 (a) 聚(氧化烯)侧链单元,其量占所述聚氨酯的约 12wt% - 约 80wt%,其中 (i) 所述聚(氧化烯)侧链单元中的氧化烯基团具有 2 至 10 个碳原子并且是未取代的、取代的、或既有未取代的也有取代的,(ii) 至少约 50wt% 所述氧化烯基团是氧化乙烯,和 (iii) 所述侧链单元的所述量是当所述侧链单元的分子量低于约 600 克 / 摩尔时为至少约 30wt%,当所述侧链单元的

分子量是约 600 至约 1,000 克 / 摩尔时为至少约 15wt%，和当所述侧链单元的分子量超过约 1,000 克 / 摩尔时为至少约 12wt%，和 (b) 聚(氧化乙烯)主链单元，其量低于所述聚氨酯的约 25wt%；(3) 优选至少一种不包含聚(氧化烯)侧链单元的其它含活性氢的化合物；和 (4) 非必要的至少一种具有至少一个可交联官能团的化合物，以形成异氰酸酯封端的预聚物；

[0020] (B) 将所述预聚物分散在水中，通过与水，具有平均约 2 或更多个伯和 / 或仲胺基团的无机或有机多元胺，多元醇，脲，或其组合的至少一种反应而使所述预聚物扩链；和

[0021] (C) 然后进一步加工步骤 (B) 的扩链分散体，以形成垂直湿蒸气透过速率 (MVTR) 超过约 500gms/m²/24hr 的组合物或制品。

[0022] 将非必要的至少一种增塑剂在预聚物形成过程中、在预聚物被分散在水中之前的任何时候引入反应混合物中。它也可被加入成品分散体中。该方法通常在基本上不存在和优选在完全不存在有机溶剂或除增塑剂之外的稀释剂的情况下进行。

[0023] 在继续讨论优选的方法之前，应该指出，其它工艺也可用于制造本发明透气性聚氨酯，包括但不限于以下：

[0024] 1. 通过剪切力用乳化剂（外部乳化剂，如表面活性剂，或内乳化剂，其具有阴离子和 / 或阳离子基团作为聚氨酯主链的一部分或侧基、和 / 或作为聚氨酯主链上的端基）分散预聚物。

[0025] 2. 丙酮法。预聚物在存在或不存在丙酮、MEK 和 / 或其它非反应性和容易被蒸馏的极性溶剂的情况下形成。预聚物根据需要进一步在所述溶剂中稀释，并用含活性氢的化合物扩链。将水加入扩链的聚氨酯中，并将溶剂蒸馏掉。该方法的一种变型可以是在其分散到水中之后对预聚物进行扩链。

[0026] 3. 熔体分散法。形成异氰酸酯封端的预聚物，并随后与过量氨或脲反应形成具有端脲或缩二脲基团的低分子量低聚物。将该低聚物分散在水中并通过缩二脲基团与甲醛的羟甲基化进行扩链。

[0027] 4. 酮连氮和酮亚胺法。使肼或二胺与酮反应形成酮连氮或酮亚胺。将它们加入预聚物中，并保持对异氰酸酯呈惰性。随着预聚物分散在水中，肼或二胺被释放，且随着分散的进行而发生扩链。

[0028] 5. 连续法聚合。形成异氰酸酯封端的预聚物。将该预聚物泵送通过高剪切混合头并分散到水中随后在所述混合头处进行扩链，或在所述混合头处同时进行分散和扩链。这通过由预聚物（或中和的预聚物）、任选的中和剂、水、和任选的扩链剂和 / 或表面活性剂构成的多个物流而实现。

[0029] 6. 反向加料法。在搅拌下将水和任选的中和剂和 / 或增量剂胺加入预聚物中。可在加入水和 / 或二胺扩链剂之前将该预聚物中和。

[0030] 7. 溶液聚合。

[0031] 8. 本体聚合，包括但不限于挤出法。

[0032] 本发明透气性组合物适宜地称作聚氨酯，因为它们包含氨基甲酸酯基团。如果含活性氢的化合物是多元醇和多元胺，则它们可更准确地被描述为聚(氨酯 / 脲)。本领域熟练技术人员完全理解，“聚氨酯”是用于描述通过使异氰酸酯与至少一种含羟基的化合物、含胺的化合物或其混合物反应而得到的聚合物的通称。本领域熟练技术人员还完全理解，

除了氨基甲酸酯和脲键之外,聚氨酯还包括脲基甲酸酯、缩二脲、碳二亚胺、噁唑烷基、异氰脲酸酯、脲二酮和其它键。

[0033] 本文所用的术语“wt %”是指相对于每 100 重量份聚合物的单体的重量份数(按干重),或相对于每 100 重量份规定的组合物的成分的重量份数。本文所用的术语“分子量”是指数均分子量。

[0034] 多异氰酸酯

[0035] 合适的多异氰酸酯平均具有约两个或多个异氰酸酯基团,优选平均约 2 至约 4 个异氰酸酯基团并且包括脂族、环脂族、芳脂族和芳族多异氰酸酯,单独地或以两种或多种的混合物使用。二异氰酸酯是更优选的。

[0036] 合适的脂族多异氰酸酯的具体实例包括具有 5 至 20 个碳原子的 α, ω -亚烷基二异氰酸酯,如六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯及类似物。具有少于 5 个碳原子的多异氰酸酯可使用但由于其高挥发性和毒性而不太优选。优选的脂族多异氰酸酯包括六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基-二异氰酸酯和 2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯。

[0037] 合适的环脂族多异氰酸酯的具体例子包括二环己基甲烷二异氰酸酯(作为 Desmodur™ W 购自 Bayer 公司)、异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-二-(异氰酸根合甲基)环己烷和类似物。优选的环脂族多异氰酸酯包括二环己基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。

[0038] 合适的芳脂族多异氰酸酯的具体实例包括间-四甲基苯二甲基二异氰酸酯、对-四甲基苯二甲基二异氰酸酯、1,4-苯二甲基二异氰酸酯、1,3-苯二甲基二异氰酸酯和类似物。优选的芳脂族多异氰酸酯是四甲基苯二甲基二异氰酸酯。

[0039] 合适的芳族多异氰酸酯的例子包括 4,4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯其异构体、萘二异氰酸酯和类似物。优选的芳族多异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯。

[0040] 含活性氢的化合物

[0041] 术语“含活性氢”是指是活性氢源和可通过以下反应与异氰酸酯基团反应的化合物: $-\text{NCO}+\text{H}-\text{X} \rightarrow -\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ 。合适的含活性氢的化合物的实例包括但不限于多元醇、多硫醇和多元胺。

[0042] 本文所用的术语“氧化烯”包括具有 2 至 10 个碳原子的氧化烯和取代的氧化烯。用于本发明的含活性氢的化合物具有聚(氧化烯)侧链,其量足以占最终聚氨酯中的聚(氧化烯)单元的约 12wt % - 约 80wt %,优选约 15wt % - 约 60wt %,和更优选约 20wt % - 约 50wt %,以干重计。至少约 50wt %,优选至少约 70wt %,和更优选至少约 90wt % 的聚(氧化烯)侧链单元包含聚(氧化乙烯),和剩余的侧链聚(氧化烯)单元可包含具有 3 至约 10 个碳原子的氧化烯和取代的氧化烯单元,如氧化丙烯、四亚甲基氧化物、氧化丁烯、表氯醇、表溴醇、烯丙基缩水甘油基醚、氧化苯乙烯和类似物,和其混合物。术语“最终聚氨酯”是指在形成预聚物和以下更详细描述的后链扩展步骤之后制成的聚氨酯。

[0043] 优选这些含活性氢的化合物提供基于最终聚氨酯干重低于约 25wt %,更优选低于约 15wt % 和最优选低于约 5wt % 的在主链中的聚(氧化乙烯)单元,因为这些主链聚(氧化乙烯)单元往往造成聚氨酯颗粒在水基聚氨酯分散体中的溶胀并且可能降低由该聚氨

酯分散体制成的制品在使用时的拉伸强度。优选侧链单元的量是 (i) 当侧链单元的分子量低于约 600 克 / 摩尔时为至少约 30wt%，(ii) 当侧链单元的分子量是约 600 至约 1,000 克 / 摩尔时为至少约 15wt%，和 (iii) 当所述侧链单元的分子量超过约 1,000 克 / 摩尔时为至少约 12wt%。具有这些聚(氧化烯)侧链的含活性氢的化合物的混合物可与不具有这些侧链的含活性氢的化合物一起使用。

[0044] 优选本发明聚氨酯还具有被反应到其中的至少一种不具有所述侧链和通常分子量范围广泛地为约 50 至约 10,000 克 / 摩尔, 优选约 200 至约 6,000 克 / 摩尔, 和更优选约 300 至约 3,000 克 / 摩尔的含活性氢的化合物。不具有所述侧链的合适的含活性氢的化合物包括任何以下描述的胺和多元醇。

[0045] 术语“多元醇”表示每分子具有平均约两个或多个羟基基团的任何高分子量产物。可用于本发明的这些多元醇的例子包括高级聚合物多元醇如聚酯多元醇和聚醚多元醇, 以及聚羟基聚酯酰胺, 含羟基的聚己内酯, 含羟基的丙烯酸类共聚物, 含羟基的环氧化物, 聚羟基聚碳酸酯, 聚羟基聚缩醛, 聚羟基聚硫醚, 聚硅氧烷多元醇, 乙氧基化聚硅氧烷多元醇, 聚丁二烯多元醇和氢化聚丁二烯多元醇, 聚丙烯酸酯多元醇, 卤化聚酯和聚醚, 和类似物, 和其混合物。聚酯多元醇, 聚醚多元醇, 聚碳酸酯多元醇, 聚硅氧烷多元醇, 和乙氧基化聚硅氧烷多元醇是优选的。

[0046] 聚(氧化烯)侧链可通过本领域熟练技术人员熟知的方法引入这些多元醇中。例如, 具有聚(氧化烯)侧链的含活性氢的化合物包括具有聚(氧化乙烯)侧链的二醇, 如描述于美国专利号 3,905,929(在此作为参考完全并入本发明)的那些。另外, 美国专利号 5,700,867(在此作为参考完全并入本发明)在第 4 栏第 35 行至第 5 栏第 45 行提出用于引入聚(氧化乙烯)侧链的方法。具有聚(氧化乙烯)侧链的一种优选的含活性氢的化合物是三羟甲基丙烷单乙氧基化物 methacel, 作为 Tegomer D-3403 购自 Degussa-Goldschmidt。

[0047] 聚酯多元醇通常是通过有机多羧酸或其酸酐与化学计量过量的二醇反应而制成的酯化产物。用于该反应的合适的多元醇的例子包括聚(二醇己二酸酯), 聚(对苯二甲酸乙二醇酯)多元醇, 聚己内酯多元醇, 邻苯二甲酸多元醇, 磺化和膦酸盐化多元醇, 和类似物, 和其混合物。

[0048] 用于制造聚酯多元醇的二醇包括亚烷基二醇, 如乙二醇, 1,2- 和 1,3- 丙二醇, 1,2-、1,3-、1,4- 和 2,3- 丁二醇, 己烷二醇, 新戊二醇, 1,6- 己烷二醇, 1,8- 辛烷二醇和其它二醇如双酚-A, 环己烷二醇, 环己烷二甲醇(1,4- 二- 羟基甲基环己烷), 2- 甲基-1,3- 丙烷二醇, 2,2,4- 三甲基-1,3- 戊烷二醇, 二甘醇, 三甘醇, 四甘醇, 聚乙二醇, 二丙二醇, 聚丙二醇, 二丁二醇, 聚丁二醇, dimerate 二醇, 羟基化双酚, 聚醚二醇, 卤化二醇和类似物, 和其混合物。优选的二醇包括乙二醇, 二甘醇, 丁二醇, 己烷二醇和新戊二醇。

[0049] 用于制造聚酯多元醇的合适的羧酸包括二羧酸和三羧酸和酸酐, 如马来酸, 马来酸酐, 琥珀酸, 戊二酸, 戊二酸酐, 己二酸, 辛二酸, 庚二酸, 壬二酸, 癸二酸, 氯菌酸, 1,2,4- 丁烷三羧酸, 邻苯二甲酸, 邻苯二甲酸的异构体, 邻苯二甲酸酐, 富马酸, 二聚脂肪酸如油酸和类似物, 和其混合物。用于制造聚酯多元醇的优选的多羧酸包括脂族或芳族二元酸。

[0050] 优选的聚酯多元醇是二醇。优选的聚酯二醇包括聚(丁烷二醇己二酸酯); 己烷二醇己二酸和间苯二甲酸聚酯如己烷己二酸酯间苯二甲酸酯聚酯; 己烷二醇新戊二醇己二酸聚酯二醇, 如 Piothane67-3000HNA (Panolam Industries) 和 Piothane 67-1000HNA; 以

及丙二醇马来酸酐己二酸聚酯二醇,如 Piothane 50-1000PMA ;和己烷二醇新戊二醇富马酸聚酯二醇,如 Piothane 67-500HNF。其它优选的聚酯二醇包括 Rucoflex[®] S1015-35、S1040-35 和 S-1040-110 (Bayer 公司)。

[0051] 聚醚二醇可被完全或部分替代为聚酯二醇。聚醚多元醇按照已知的方式通过 (A) 用于制备聚酯多元醇时列出的包含反应性氢原子的起始化合物,如水或二醇,和 (B) 氧化烯,如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯、四氢呋喃、表氯醇和类似物,和其混合物反应而得到。优选的聚醚包括聚(丙二醇)、聚四氢呋喃、以及聚(乙二醇)和聚(丙二醇)的共聚物。

[0052] 聚碳酸酯包括得自 (A) 二醇如 1,3- 丙烷二醇、1,4- 丁烷二醇、1,6- 己烷二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇和类似物,和其混合物与 (B) 碳酸二芳基酯如碳酸二苯酯或光气的反应的那些。

[0053] 聚缩醛包括可通过 (A) 醛,如甲醛和类似物,和 (B) 二醇如二甘醇、三甘醇、乙氧基化 4,4' - 二羟基 - 二苯基二甲基甲烷、1,6- 己烷二醇和类似物反应而制成的化合物。聚缩醛也可通过环状缩醛的聚合反应而制成。

[0054] 可用于制造聚酯多元醇的前述二醇也可用作附加的反应物以制备异氰酸酯封端的预聚物。

[0055] 替代长链多元醇,也可以使用长链胺以制备异氰酸酯封端的预聚物。合适的长链胺包括聚酯酰胺和聚酰胺如由 (A) 多元饱和和不饱和羧酸或其酸酐,和 (B) 多元饱和或不饱和氨基醇、二胺、多元胺和类似物,和其混合物反应得到的主要是线性的缩合物。

[0056] 二胺和多元胺是其中可用于制备前述聚酯酰胺和聚酰胺的优选的化合物。合适的二胺和多元胺包括 1,2- 二氨基乙烷、1,6- 二氨基己烷、2- 甲基 -1,5- 戊烷二胺、2,2,4- 三甲基 -1,6- 己烷二胺、1,12- 二氨基十二烷、2- 氨基乙醇、2-[(2- 氨基乙基) 氨基] - 乙醇、哌嗪、2,5- 二甲基哌嗪、1- 氨基 -3- 氨基甲基 -3,5,5- 三甲基环己烷 (异佛尔酮二胺或 IPDA)、二-(4- 氨基环己基) - 甲烷、二-(4- 氨基 -3- 甲基 - 环己基) - 甲烷、1,4- 二氨基环己烷、1,2- 丙二胺、胍、脲、氨基酸酰胍、脲氨基羧酸的酰胍、二 - 酰胍和二 - 氨基脲、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N, N, N'- 三-(2- 氨基乙基) 胺、N-(2- 哌嗪基乙基) - 乙二胺、N, N' - 二-(2- 氨基乙基) - 哌嗪、N, N, N' - 三-(2- 氨基乙基) 乙二胺、N-[N-(2- 氨基乙基) -2- 氨基乙基] -N' - (2- 氨基乙基) - 哌嗪、N-(2- 氨基乙基) -N' - (2- 哌嗪基乙基) - 乙二胺、N, N- 二-(2- 氨基乙基) -N-(2- 哌嗪基乙基) 胺、N, N- 二-(2- 哌嗪基乙基) - 胺、聚乙烯亚胺、亚氨基二丙基胺、胍、蜜胺、N-(2- 氨基乙基) -1,3- 丙烷二胺、3,3' - 二氨基联苯胺、2,4,6- 三氨基嘧啶、聚氧基亚丙基胺、四亚丙基五胺、三亚丙基四胺、N, N- 二-(6- 氨基己基) 胺、N, N' - 二-(3- 氨基丙基) 乙二胺、和 2,4- 二-(4' - 氨基苄基) - 苯胺和类似物、和其混合物。优选的二胺和多元胺包括 1- 氨基 -3- 氨基甲基 -3,5,5- 三甲基 - 环己烷 (异佛尔酮二胺或 IPDA)、二-(4- 氨基环己基) - 甲烷、二-(4- 氨基 -3- 甲基环己基) - 甲烷、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、和五亚乙基六胺和类似物、和其混合物。其它合适的二胺和多元胺包括 Jeffamine[®] D-2000 和 D-4000,它们是仅在分子量上不同的胺封端的聚丙二醇并可来自 Huntsman Chemical Company。

[0057] 异氰酸酯与活性氢的预聚物比率

[0058] 异氰酸酯与活性氢在预聚物中的比率通常是约 1.3/1-约 2.5/1, 优选约 1.5/1-约 2.1/1, 更优选约 1.7/1-约 2/1。

[0059] 含至少一个可交联官能团的化合物

[0060] 具有至少一个可交联官能团的化合物包括具有羧酸、羰基、胺、羟基和酰肼基团和类似物, 和这些基团的混合的那些。这些任选的化合物的典型量是最高约 1 毫当量, 优选约 0.05-约 0.5 毫当量, 更优选约 0.1-约 0.3 毫当量 / 克最终聚氨酯, 以干重计。

[0061] 用于引入到异氰酸酯封端的预聚物中的优选的单体是具有通式 $(HO)_xQ(COOH)_y$ 的羟基羧酸, 其中 Q 是具有 1-12 个碳原子的直链或支链烃基团, x 和 y 是 1-3。这些羟基羧酸的例子包括柠檬酸、二羟甲基丙酸 (DMPA)、二羟甲基丁酸 (DMBA)、乙醇酸、乳酸、苹果酸、二羟基苹果酸、酒石酸、羟基新戊酸和类似物, 和其混合物。二羟基羧酸是更优选的, 其中二羟甲基丙酸 (DMPA) 是最优选的。

[0062] 提供交联能力的其它合适的化合物包括硫代乙醇酸、2,6-二羟基苯甲酸和类似物, 和其混合物。

[0063] 催化剂

[0064] 异氰酸酯封端的预聚物的形成可无需使用催化剂而实现。但催化剂在一些情况下是优选的。合适的催化剂的例子包括辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡和叔胺化合物如三乙胺和二-(二甲基氨基乙基)醚, 吗啉化合物如 β, β' -二吗啉代二乙基醚, 羧酸铋, 羧酸锌铋, 氯化铁 (III), 辛酸钾, 乙酸钾和得自 Air Products 的 DABCO® (二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷)。优选的催化剂是 2-乙基己酸和辛酸亚锡的混合物, 如得自 Elf Atochem North America 的 FASCAT® 2003。催化剂的用量通常是预聚物反应物总重的约 5 至约 200ppm。

[0065] 预聚物中和

[0066] 具有侧羧基基团的预聚物的任选中和反应将羧基基团转化成羧酸根阴离子, 因此具有水分散性增强作用。合适的中和剂包括叔胺、金属氢氧化物、氢氧化铵、膦和本领域熟练技术人员熟知的其它试剂。叔胺和氢氧化铵是优选的, 如三乙胺 (TEA)、二甲基乙醇胺 (DMEA)、N-甲基吗啉和类似物、和其混合物。据认为, 伯胺或仲胺可用于替代叔胺, 如果它们充分受阻以避免影响链扩展工艺的话。

[0067] 扩链剂

[0068] 作为扩链剂, 水、具有平均约 2 或更多个伯和 / 或仲胺基团的无机或有机多元胺、多元醇、脲或其组合的至少一种适用于本发明。适用作扩链剂的有机胺包括二亚乙基三胺 (DETA)、乙二胺 (EDA)、间-亚二甲苯基二胺 (MXDA)、氨基乙基乙醇胺 (AEEA)、2-甲基戊烷二胺和类似物, 和其混合物。还适用于本发明的是丙二胺、丁二胺、六亚甲基二胺、亚环己基二胺、苯二胺、甲苯二胺、3,3'-二氯联苯胺、4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、磺化伯和 / 或仲胺和类似物, 和其混合物。合适的无机胺包括肼、取代的肼和肼反应产物和类似物, 和其混合物。合适的多元醇包括具有 2 至 12 个碳原子, 优选 2 至 8 个碳原子的那些, 如乙二醇、二甘醇、新戊基二醇、丁烷二醇、己烷二醇和类似物, 和其混合物。合适的脲包括脲和它衍生物和类似物, 和其混合物。肼是优选的和最优选作为水溶液使用。扩链剂的量通常是约 0.5-约 0.95 当量, 基于可利用的异氰酸酯。

[0069] 聚合物支化

[0070] 聚合物的支化度对保持高拉伸强度和耐蠕变性 (即, 在拉伸之后恢复或接近

其原始长度)是有益的,但不是必需的。这种支化度可在预聚物步骤或扩链步骤过程中实现。对于在扩链步骤过程中的支化,扩链剂 DETA 是优选的,但也可使用具有平均约两个或多个伯和 / 或仲胺基团的其它胺。对于在预聚物步骤过程中的支化,优选使用三羟甲基丙烷 (TMP) 和具有平均约两个或多个羟基基团的其它多元醇。支化单体的存在量可以是聚合物主链的最高约 4wt%。

[0071] 增塑剂

[0072] 本发明聚氨酯可在增塑剂的存在下制备。增塑剂可在预聚物制备或分散的任何时候加入或在聚氨酯制造过程中或之后加入其中。本领域熟知的增塑剂可根据参数如与特殊聚氨酯的相容性和最终组合物的所需性能而选择用于本发明,如在 WIPO 出版物 WO 02/08327 A1 (在此作为参考完全并入本发明) 中列举的那些。例如,聚酯增塑剂往往更加与聚酯基聚氨酯相容。可使用与这些成分的官能团反应的反应性增塑剂。例如,环氧基团可存在于分别与其它化合物如胺化和羟基化化合物反应的反应性增塑剂中。烯属不饱和基团可存在于与具有烯属不饱和度的化合物反应的反应性增塑剂中。增塑剂也可选择成为聚氨酯赋予特殊性能如阻燃性,或增加在最终个人护理应用场合中的特殊性能如润湿、乳化、调理和 UV 吸收。增塑剂的用量通常是约 2wt% - 约 100wt%, 优选约 5 至约 50wt%, 更优选约 5 至约 30wt%, 基于聚氨酯干重。增塑剂的最佳量根据具体场合确定,这是本领域熟练技术人员熟知的。

[0073] 合适的增塑剂包括酸和酸酐如己二酸、壬二酸、苯甲酸、柠檬酸、二聚酸、富马酸、异丁酸、间苯二甲酸、月桂酸、亚油酸、马来酸、马来酸酐、蜂花酸、肉豆蔻酸、油酸、棕榈酸、磷酸、邻苯二甲酸、蓖麻酸、癸二酸、硬脂酸、琥珀酸、1,2- 苯二羧酸和类似物,和其混合物的酯衍生物。还合适的是环氧化油、甘油衍生物、甘油、石蜡衍生物、磺酸衍生物、和类似物和其混合物和与前述衍生物的混合物。这些增塑剂的具体例子包括己二酸二乙基己基酯、己二酸庚基壬基酯、己二酸二异癸基酯、己二酸聚酯 (由 Solutia 作为 Santicizer 系列销售)、己二酸二辛酯、壬二酸二甲酯、二醇,例如二甘醇二苯甲酸酯和二丙二醇二苯甲酸酯 (如 K-Flex[®] 酯,得自 Noveon, Inc.)、聚乙二醇二苯甲酸酯、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊烷二醇单异丁酸酯苯甲酸酯、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊烷二醇二异丁酸酯、羟乙酸甲基 (或乙基,或丁基) 邻苯二酰基乙基酯、柠檬酸三乙酯、富马酸二丁酯、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊烷二醇二异丁酸酯、月桂酸甲酯、亚油酸甲酯、马来酸二 - 正 - 丁基酯、偏苯三酸三辛基酯、偏苯三酸庚基壬基酯、偏苯三酸三异癸基酯、偏苯三酸三异壬基酯、肉豆蔻酸异丙酯、油酸丁酯、棕榈酸甲酯、磷酸三甲酚酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二 -2- 乙基己基酯、邻苯二甲酸辛基癸基酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸庚基壬基酯、邻苯二甲酸二 (十一基) 酯、邻苯二甲酸二 (十三基) 酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯如邻苯二甲酸的正 - 丁基苄基酯、邻苯二甲酸异癸基苄基酯、邻苯二甲酸烷基 (C₇/C₉) 苄基酯、邻苯二甲酸二甲氧基乙基酯、邻苯二甲酸 7-(2,6,6,8- 四甲基 -4- 氧杂 -3- 氧代 - 壬基) 苄基酯、癸二酸二 -2- 乙基己基酯、蓖麻油酸丁基酯、癸二酸二甲基酯、硬脂酸甲酯、琥珀酸二乙基酯、1,2- 苯二羧酸的丁基苄基甲基酯、环氧化亚麻子油、甘油三乙酸酯、具有约 40% 至约 70% Cl 的氯石蜡、邻,对 - 甲苯磺酰胺、N- 乙基对 - 甲苯磺酰胺、N- 环己基对 - 甲苯磺酰胺、磺酰胺 - 甲醛树脂和类似物,和其混合物。本领域熟练技术人员已知的其它合适的增塑剂包括

蓖麻油、葵花籽油,大豆油,芳族石油缩合物,部分氢化三联苯,硅氧烷增塑剂如二甲聚硅氧烷共多元醇酯,二甲聚硅氧烷醇酯,硅氧烷羧酸酯,guerbet 酯和类似物,它们单独或与其它增塑剂混合使用。

[0074] 二苯甲酸酯作为更有害的组分的替代品在个人护理应用中特别重要。二苯甲酸酯增加膜柔韧性和提高干燥膜的耐湿性。合适的二苯甲酸酯包括在此之前给出的那些以及优选的对-氨基苯甲酸(PABA)酯,它们已知能够吸收光谱的UVC谱带或区域中的UV(紫外)辐射。UV辐射可最终造成皱纹、老年斑、和甚至皮肤癌。

[0075] 最具破坏性的UV辐射可划分为三个谱带:UVA、UVB和UVC。UVA(约320至约400nm)透过真皮并损害皮肤的“弹性物质”(如同晒伤或晒黑)。UVB(280-320nm)通常是最破坏性形式的UV线,据信是造成晒伤的主要原因和已知造成皮肤癌。UVC(约200至约280nm)是最短的,最具能量的,因此往往比UVB更有害,但大部分被臭氧层过滤和不能到达地球表面。UVC谱带大部分被臭氧层过滤而不能象以下描述的其它两个谱带那样容易到达地球表面。增塑剂可与此后描述的防晒剂一起在个人护理产品中有效,从而减少对所有UV谱带的辐射的暴露。

[0076] 合适的反应性增塑剂的例子包括具有烯属不饱和度的组合物和混合物,如偏苯三酸三烯丙基酯(TATM),Stepanol PD-200LV((1) 不饱和油和(2) 邻苯二甲酸和二甘醇的聚酯二醇反应产物的混合物,来自Stepan Company)和类似物,和其混合物。其它合适的反应性增塑剂包括环氧化增塑剂,包括某些单官能和多官能缩水甘油基醚如来自Shell Chemical Company的Heloxyl® Modifier 505(蓖麻油的聚缩水甘油基醚)和Heloxyl® Modifier 71(二聚酸二缩水甘油基醚)和类似物,和其混合物。

[0077] 合适的阻燃剂增塑剂的例子包括磷型增塑剂如环状磷酸酯,亚磷酸酯,和磷酸酯,例如为来自Albright & Wilson Americas的Pliabrac™ TCP(磷酸三甲酚酯),Pliabrac™ TXP(磷酸三(二甲苯基)酯),Antiblaze™ N(环状磷酸酯),Antiblaze™ TXP(焦油酸,甲酚,二甲苯基,苯酚磷酸酯),和Antiblaze™ 524(磷酸三(二甲苯基)酯);来自Great Lakes Chemicals的Firemaster™ BZ 54(卤化芳基酯);氯化联苯,磷酸2-乙基己基二苯基酯,磷酸异癸基二苯基酯,磷酸三苯酯,磷酸甲酚基二苯基酯,磷酸对-叔丁基苯基二苯基酯,亚磷酸三苯酯,和类似物。磷型增塑剂的其它例子包括氯化烷基磷酸酯如来自Albright & Wilson Americas的Antiblaze™ 100(二磷酸氯烷基酯);磷酸烷基酯和亚磷酸烷基酯如磷酸三丁基酯,磷酸三-2-乙基己基酯,和亚磷酸三异辛基酯;其它有机磷酸酯和有机亚磷酸酯如磷酸三丁氧基乙基酯;其它磷酸酯和膦酸酯如氯化二磷酸酯和氯化多膦酸酯;和类似物。也可使用混合物。

[0078] 合适的润湿、乳化和调理增塑剂的实例包括烷氧基化脂肪醇磷酸酯如油基聚氧乙烯(2)醚磷酸酯、油基聚氧乙烯(3)醚磷酸酯、油基聚氧乙烯(4)醚磷酸酯、油基聚氧乙烯(10)醚磷酸酯、油基聚氧乙烯(20)醚磷酸酯、十六烷基聚氧乙烯(8)醚磷酸酯、十六/十八醇聚氧乙烯(5)醚磷酸酯、十六/十八醇聚氧乙烯(10)醚磷酸酯、PPG十六烷基聚氧乙烯(10)醚磷酸酯和类似物,和其混合物。

[0079] 制备分散体的其它添加剂

[0080] 本领域熟练技术人员熟知的其它添加剂可用于帮助制备本发明分散体。这些添加剂包括表面活性剂、稳定剂、消泡剂、抗微生物剂、抗氧化剂、UV吸收剂、碳二亚胺和类似

物。本发明的分散体通常具有总固体含量至少约 20wt%，优选至少约 25wt%，更优选至少约 30wt%。

[0081] 应用综述

[0082] 本发明水基聚氨酯分散体可通过本领域熟练技术人员熟知的方法（包括与其它聚合物和材料共混）加工以制成具有优异的透气性，即，湿蒸气透过速率（“MVTR”）的涂层和膜和其它制品。合适的 MVTR 通常是至少约 500 克 /m²/24 小时，优选至少约 600 克 /m²/24 小时，和更优选至少约 700 克 /m²/24 小时克 /m²/24 小时的垂直 MVTR。本文所用的术语“透气的”表示这种优异的 MVTR。类似地，术语“透气性”用于表示特定组合物或制品的 MVTR，更具体地被描述为优异（高于约 500 克 /m²/24 小时）或较差（低于约 500 克 /m²/24 小时）。

[0083] 添加剂如活化剂，固化剂，稳定剂如 Stabaxol™ P200，着色剂，颜料，中和剂，增稠剂，非反应性和反应性增塑剂，凝聚剂如二（丙二醇）甲基醚（DPM），蜡，滑动和脱模剂，抗微生物剂，表面活性剂如 Pluronic™ F68-LF 和 IGEPAL™ C0630 和硅氧烷表面活性剂，金属，抗氧化剂，UV 稳定剂，抗臭氧剂和类似物，可视需要合适地在将本发明分散体加工成产品之前和 / 或过程中加入，这是本领域熟练技术人员熟知的。添加剂可合适地使用以制成制品或处理（如通过浸渍、浸透、喷雾、涂覆或类似方法）多孔和非多孔基材如纸，无纺材料，纺织品，皮革，木材，混凝土，石材，金属，房屋包装材料和其它建筑材料，玻璃纤维，聚合物制品，个人保护设备（如有害物质的防护服，包括面具，医用铺巾和长袍和消防员的消防服）和类似物。场合包括纸和无纺物；纤维材料；膜、片材、复合体和其它制品；油墨和印刷基料；绒屑和其它粘合剂；和个人护理产品如皮肤护理、头发护理和指甲护理产品；家畜和种子应用；和类似物。

[0084] 任何纤维材料可通过本领域熟练技术人员熟知的方法用本发明组合物涂覆、浸渍或以其它方式处理，包括毡以及用于衣服，室内装饰品，帐篷，遮篷和类似物的纺织品。合适的纺织品包括织物，纱线，和混合物，无论是机织的，无纺的，或是编织的，也无论天然的，合成的，或是再生的。合适的纺织品的例子包括乙酸纤维素，丙烯酸，羊毛，棉，黄麻，亚麻，聚酯，聚酰胺，再生纤维素（人造丝）和类似物。

[0085] 本发明组合物可用作粘合剂或增加或补充本领域熟练技术人员熟知的粘合剂种类。例如，特定的粘合剂性能可通过改变异氰酸酯的种类和量；多元醇的种类、量和分子量；和聚（氧化烯）侧链单元的量而实现。与其它成分的配混是本领域熟练技术人员完全理解的。

[0086] 与其它聚合物和聚合物分散体的共混物

[0087] 本发明的水基聚氨酯分散体和最终（干）聚氨酯可通过本领域熟练技术人员熟知的方法与商购聚合物和聚合物分散体相结合。这些聚合物和分散体包括描述于 WIPO 出版物 W002/02657 A2（在此作为参考完全并入本发明）的那些。共混可通过分散体或乳液的简单的机械混合，或通过将预聚物分散到另一聚合物的预制分散体或乳液中而进行，以形成具有各种结构的复合体或混合物。这些其它聚合物和聚合物分散体包括天然橡胶，含共轭二烯的聚合物，包括与丙烯腈和 / 或苯乙烯一起的含丁二烯的共聚物在内（如 Hycar® 腈共聚物乳液和 SBR 共聚物乳液，来自 Noveon, Inc.），聚氯丁二烯（氯丁橡胶），氢化苯乙烯-丁二烯三嵌段共聚物（如 Kraton™ 共聚物，来自 Shell Chemical），氯磺化聚乙烯（如

Hypalon™ 聚合物, 来自 E. I. duPont), 乙烯共聚物 (如 EPDM 共聚物), 丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸酯共聚物 (如 Hycar ® 丙烯酸共聚物, 来自 Noveon, Inc.), 氯乙烯和偏二氯乙烯共聚物 (如 Vycar ® 共聚物, 来自 Noveon, Inc.), 聚异丁烯, 聚氨酯 (如 Sancure ® 聚氨酯, 来自 Noveon, Inc.), 聚脲和聚 (氨酯 - 脲)。优选的组合是包含丙烯酸共聚物和聚氨酯的那些。

[0088] 合适的组合物包括描述于以下美国专利的那些, 其所有的内容通过参考在此引入。例如, 美国专利号 4, 920, 176 涉及用于制备腈 橡胶 (NBR) 胶乳的乳液聚合反应。通常, 腈胶乳包含丁二烯、丙烯腈和丙烯酸或甲基丙烯酸的聚合单元。可包括其它的共聚单体以改变或提高聚合物性能。它们包括乙烯基吡啶、丙烯酸和甲基丙烯酸酯单体、氯丁二烯、交联剂、苯乙烯单体和类似物。

[0089] D. P. Tate 和 T. W. Bethea 的综述文章 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 2, p. 537) 进一步描述了共轭二烯的聚合物和共聚物如丁二烯橡胶 (BR)、丙烯酸酯 - 丁二烯橡胶 (ABR)、氯丁二烯橡胶 (CR)、异戊二烯橡胶 (IR) 和苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SBR)。

[0090] 美国专利号 4, 292, 420 和 6, 020, 438 涉及用于制备氯乙烯胶乳的乳液聚合反应。刚性聚氯乙烯可通过使用增塑剂, 如邻苯二甲酸酯和磷酸酯, 或通过氯乙烯与“软”单体 (所谓的内增塑单体) 共聚产生具有氯乙烯的软共聚物而软化。这些“软”单体包括长链丙烯酸和甲基丙烯酸酯、乙烯基酯、乙烯基醚、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺, 例如丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯、丙酸乙烯酯、正辛基丙烯酰胺和类似物。

[0091] 美国专利号 6, 017, 997 涉及水基聚氨酯、聚脲和聚 (氨酯 - 脲) 分散体 (“PUD”) 的制备。一般 PUD 包含二异氰酸酯和亲水结构部分, 以及二醇、二胺、或二醇和二胺两者的聚合单元。然而, 所有四种单元可具有高于 2 的预聚合反应官能度 (即, 反应性基团的数目)。二异氰酸酯可以是脂族的, 如 1, 6- 六亚甲基二异氰酸酯、环己烷 -1, 4 (或 -1, 3) - 二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二 - (4- 异氰酸根合环己基) - 甲烷、1, 3- 和 1, 4- 二 (异氰酸根合甲基) 环己烷、二 - (4- 异氰酸根合 -3- 甲基 - 环己基) - 甲烷、四甲基苯二甲基二异氰酸酯和类似物。二异氰酸酯也可以是芳族的, 如 2, 4- 二异氰酸根合甲苯、2, 6- 二异氰酸根合甲苯、4, 4' - 二异氰酸根合二苯基甲烷和类似物。

[0092] 个人护理应用

[0093] 本发明水基聚氨酯分散体在个人护理组合物中, 尤其在皮肤护理产品如化妆品中是理想的, 这是因为消费者对存在 NMP 有着负面 的感受。该水基聚氨酯分散体可在个人护理配方中用作成膜剂以提供理想的性能, 如以下性能: 耐水或潮湿性、光泽、较好的防晒活性物质的铺展能力和类似性能。这些分散体可引入到个人护理产品中, 如日常皮肤护理产品 (化妆品、唇膏膏、润湿剂、眼睫毛膏、唇膏、唇香膏、防晒剂和类似物), 以及指甲护理产品, 头发护理产品和类似物中。这些个人护理产品可以是洗剂、凝胶、喷雾、条、压缩液体、液体悬浮液和类似物。

[0094] 个人护理组合物可包括进一步与局部可接受的相混合和任选地反应的本发明水基聚氨酯分散体。术语“局部可接受的相”是指适用于所需个人护理组合物的任选的液体或固体成分与水基聚氨酯分散体和各种任选的添加剂结合 (和有时与其反应) 的任何组合。这些任选的成分可包含本领域熟练技术人员熟知的各种各样的组分中的一种或多种, 如螯

合剂、调理剂、稀释剂、香料、保湿性皮肤或头发调理剂、梳理助剂、润滑剂、水分隔绝剂 / 柔润剂、中和剂、不透明剂、药物活性物、防腐剂、溶剂、铺展助剂、防晒剂、表面活性剂、调理聚合物、固定聚合物、维生素、粘度改性剂 / 乳化剂和类似物,以及用于增加和保持个人护理组合物的性能的许多其它任选的组分。采用这些组分的示例性皮肤护理组合物包括美国专利号 5,073,372、5,380,528、5,599,549、5,874,095、5,883,085、6,013,271 和 5,948,416 的那些,都在此作为参考并入本发明。这些组分还在熟知的参考文件中详细描述,如 Mitchell C. Schlossman 的 *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics* (I 和 II 卷, Allured Publishing Corporation, 2000)。

[0095] 合适的螯合剂包括 EDTA (乙二胺四乙酸) 和其盐如 EDTA 二钠,柠檬酸和其盐,环糊精和类似物,和其混合物。这些合适的螯合剂通常占本发明个人护理组合物总重的约 0.001wt% - 约 3wt%, 优选约 0.01wt% - 约 2wt%, 和更优选约 0.01wt% - 约 1wt%。

[0096] 可使用稀释剂如水 (通常去离子) 且通常占本发明个人护理组合物总重的约 5wt% - 约 99wt%, 优选约 20wt% - 约 99wt%。

[0097] 合适的润湿性皮肤和 / 或头发调理剂包括尿囊素;吡咯烷酮羧酸和其盐;透明质酸和其盐;山梨酸和其盐;脲;赖氨酸,精氨酸,胱氨酸,脯氨酸和其它氨基酸;多羟基醇如甘油,丙二醇,己二醇,己烷三醇,乙氧基二甘醇,二甲聚硅氧烷共多元醇和山梨醇,和其酯;聚乙二醇;乙醇酸和二醇酸盐 (如铵和季烷基铵);乳酸和乳酸盐 (如铵和季烷基铵);糖和淀粉;糖和淀粉衍生物 (如烷氧基化葡萄糖);D- 泛醇;内酰胺单乙醇胺;乙酰胺单乙醇胺;和类似物,和其混合物。优选的保湿剂包括 C₃-C₆ 二醇和三元醇,如甘油,丙二醇,己二醇,己烷三醇和类似物,和其混合物。这些合适的保湿剂通常占本发明个人护理组合物总重的约 1wt% - 约 10wt%, 优选约 2wt% - 约 8wt%, 更优选约 3wt% - 约 5wt%。

[0098] 合适的润滑剂包括挥发性硅氧烷,如环状或线形聚二甲硅氧烷和类似物。环状硅氧烷中的硅原子的数目优选是约 3 至约 7 和更优选 4 或 5。示例性挥发性硅氧烷 (环状和线形两种) 作为 Dow Corning 344、345 和 200 流体得自 Dow Corning 公司;作为 Silicone 7202 和 Silicone 7158 得自 Union Carbide;和作为 SWS-03314 得自 Stauffer Chemical。

[0099] 线形挥发性硅氧烷通常具有低于约 5cP (在 25°C 下) 的粘度,而环状挥发性硅氧烷通常具有低于约 10cP (在 25°C 下) 的粘度。“挥发性”是指硅氧烷具有可测的蒸气压力。对挥发性硅氧烷的说明可在 Todd 和 Byers 的 “Volatile Silicone Fluids for Cosmetics” (*Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, January 1976, pp. 27-32) 中找到,通过参考引入本文。其它合适的润滑剂包括聚二甲基硅氧烷胶、氨基硅氧烷、苯基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷胶、聚苯基甲基硅氧烷胶、氨基封端的聚二甲基硅氧烷、三甲基甲硅烷氧基氨基封端的聚二甲基硅氧烷、二苯基 - 二甲基聚硅氧烷胶和类似物。也可使用润滑剂的混合物。这些合适的润滑剂通常占本发明个人护理组合物总重的约 0.10wt% - 约 15wt%, 优选约 0.1wt% - 约 10wt%, 更优选约 0.5wt% - 约 5wt%。

[0100] 合适的水分隔绝剂和或柔润剂包括矿物油;硬脂酸;脂肪醇如鲸蜡基醇,十六 / 十八醇,肉豆蔻基醇,二十二烷基醇,和月桂基醇;乙酰基化羊毛脂醇中的乙酸鲸蜡基酯,苯甲酸异硬脂基酯,马来酸二辛酯,辛酸和癸酸甘油三酯;凡士林,羊毛脂,椰子油,牛油树脂,蜂蜡和其酯;乙氧基化脂肪醇酯如十六 / 十八醇聚氧乙烯 (20) 醚,油基聚氧乙烯 (5) 醚,

和十六烷基聚氧乙烯(5)醚;鳄梨油或甘油酯;芝麻油或甘油酯;红花油或甘油酯;向日葵油或甘油酯;植物种子油;挥发性硅氧烷油;非挥发性柔润剂,和类似物,和其混合物。合适的非挥发性柔润剂包括脂肪酸和脂肪醇酯,高支化度烃,和类似物,和其混合物。这些脂肪酸和脂肪醇酯包括油酸癸基酯,硬脂酸丁基酯,肉豆蔻酸肉豆蔻基酯,硬脂酰基硬脂酸辛基十二烷基酯,羟基硬脂酸辛基酯,己二酸二-异丙基酯,肉豆蔻酸异丙基酯,棕榈酸异丙基酯,棕榈酸乙基己基酯,新戊酸异癸基酯,苯甲酸 C_{12} - C_{15} 醇酯,马来酸二乙基己基酯,PPG-14丁基醚和PPG-2肉豆蔻基醚丙酸酯,辛酸十六/十八基酯,和类似物,和其混合物。合适的高支化度烃包括异十六烷和类似物,和其混合物。这些合适的水分隔绝剂和/或柔润剂,单独或结合使用,通常占本发明个人护理组合物总重的约1wt%-约20wt%,优选约2wt%-约15wt%,和更优选约3wt%-约10wt%。

[0101] 合适的中和剂包括三乙醇胺,氨基甲基丙醇,氢氧化铵,氢氧化钠,其它碱金属氢氧化物,硼酸盐,磷酸盐,焦磷酸盐,椰油胺,油胺,二异丙醇胺,二异丙基胺,十二烷基胺,PEG-15椰油胺,吗啉,四(羟基丙基)乙二胺,三戊基胺,三乙醇胺,三乙基胺, tromethamine(2-氨基-2-羟基甲基-1,3-丙烷二醇)和类似物,和其混合物。这些合适的中和剂通常占本发明个人护理组合物总重的约0wt%-约3wt%,优选约0.01wt%-约2wt%,和更优选约0.1wt%-约1wt%。

[0102] 合适的不透明剂包括二醇脂肪酸酯;烷氧基化脂肪酸酯;脂肪酸醇;氢化脂肪酸,蜡和油;高岭土;硅酸镁;二氧化钛;硅石;和类似物,和其混合物。这些合适的不透明剂通常占本发明个人护理组合物总重的约0.1wt%-约8wt%,优选约0.5wt%-约6wt%,和更优选约1wt%-约5wt%。

[0103] 适用于本发明的药物活性物包括适用于局部给药以带来任何所需局部或全身作用的任何化学物质,材料或化合物。这些活性物包括,但不限于抗生素,抗病毒药,镇痛药(如布洛芬,乙酰基水杨酸,萘普生和类似物),抗组胺药,抗炎症剂,止痒剂,退热剂,麻醉剂,诊断剂,荷尔蒙,抗真菌剂,抗微生物,皮肤生长增强剂,色素调节剂,抗增生剂,抗银屑病剂,类视黄醇,抗痤疮药剂(如过氧化苯甲酰,硫,和类似物),抗肿瘤剂,光治疗剂和溶角蛋白剂(如间苯二酚,水杨酸和类似物)和类似物,和其混合物。这些药物活性物通常占本发明个人护理组合物总重的约0.1wt%-约20wt%。

[0104] 合适的防腐剂包括聚甲氧基双环噁唑烷,对羟基苯甲酸甲酯,对羟基苯甲酸丙酯,对羟基苯甲酸乙酯,对羟基苯甲酸丁酯,苯甲酸和苯甲酸盐,苄基三唑, DMDM 乙内酰脲(也称作1,3-二甲基-5,5-二甲基乙内酰脲),咪唑烷基脲,苯氧基乙醇,对羟基苯甲酸苯氧基乙酯,甲基异噻唑啉酮,甲基氯异噻唑啉酮,苯并异噻唑啉酮,三氯生,山梨酸,水杨酸盐,和类似物,和其混合物。这些合适的防腐剂通常占本发明个人护理组合物总重的约0.01wt%-约1.5wt%,优选约0.1wt%-约1wt%,更优选约0.3wt%-约1wt%。

[0105] 合适的铺展助剂包括羟基丙基甲基纤维素,疏水改性的纤维素,黄原胶,肉桂胶,瓜尔胶,槐树豆胶,各种烷氧基化度的二甲聚硅氧烷共多元醇,氮化硼,滑石和类似物,和其混合物。这些合适的铺展助剂通常占本发明个人护理组合物总重的约0.01wt%-约5wt%,优选约0.1wt%-约3wt%,更优选约0.1wt%-约2.0wt%。

[0106] 合适的防晒剂可以安全和光保护上有效的量用于本发明个人护理组合物。合适的防晒剂包括在 Segarin 等人的 Cosmetics Science and Technology(章节 VIII, 页数 1890

以及以下), 以及 64Fed. Reg. 27666-27693(1999 年 5 月 21 日) 中给出的那些。特别合适的防晒剂包括, 例如, 对-氨基苯甲酸和其盐和衍生物(乙基, 异丁基, 甘油基酯; 对-二甲基氨基苯甲酸; 2-乙基己基-N, N-二甲基氨基苯甲酸酯); 邻氨基苯甲酸酯(即, 邻-氨基苯甲酸酯; 甲基, 辛基, 戊基, 薄荷基, 苄基, 苄基乙基, 里哪基, 萘品基, 和环己烯基酯); 水杨酸酯(辛基, 戊基, 苄基, 苄基, 薄荷基, 甘油基, 和二丙二醇酯); 肉桂酸衍生物(乙基己基-对-甲氧基; 薄荷基和苄基酯, 苄基肉桂腈; 丙酮酸丁基肉桂基酯); 二羟基肉桂酸衍生物(伞形酮, 甲基伞形酮, 甲基乙酰-伞形酮); 三羟基肉桂酸衍生物(七叶亭, 甲基七叶亭, 瑞香素, 和葡萄糖苷, 七叶苷和瑞香苷); 烃(二苯基丁二烯, 芪); 二亚苄基丙酮和亚苄基苯乙酮; 萘酚磺酸盐(2-萘酚-3,6-二磺酸和 2-萘酚-6,8-二磺酸的钠盐); 二羟基-萘甲酸和其盐; 邻-和对-羟基联苯基二磺酸盐; 香豆素衍生物(7-羟基, 7-甲基, 3-苄基); 二唑(2-乙酰基-3-溴吡唑, 苄基苄并噁唑, 甲基萘并噁唑, 各种芳基苄并噁唑); 奎宁盐(硫酸氢盐, 硫酸盐, 氯化物, 油酸盐, 和单宁酸盐); 喹啉衍生物(8-羟基喹啉盐, 2-苄基喹啉); 羟基甲氧基取代的二苯甲酮; 尿酸和 vilouric 酸; 单宁酸和其衍生物(如六乙基醚); (丁基卡必醇基)(6-丙基胡椒基)醚; 氢醌; 二苯甲酮(氧基苯酮, 磺基苯酮, 二氧基苯酮, 苄并间苯二酚, 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮, 2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮, 辛苯酮; 4-异丙基二苯甲酰基甲烷; 丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷; 2-氰基 3,3-二苯丙烯酸辛酯; 4-异丙基-二苯甲酰基甲烷; 和樟脑衍生物如甲基亚苄基或亚苄基樟脑; 和类似物, 和其混合物。其它防晒剂包括无机防晒剂如二氧化钛(微粉化二氧化钛, 0.03 微米), 氧化锌, 二氧化硅, 氧化铁和二氧化物, 和其类似物, 和其相互间和与前述有机防晒剂的混合物。不愿局限于理论, 这些无机材料据信通过反射、散射和吸收有害的 UV、可见光和红外线而提供防晒益处。尤其有用的是防晒剂对-甲氧基肉桂酸乙基己基酯, 水杨酸辛基酯和二苯甲酮, 它们单独、作为混合物或与物理防晒剂二氧化钛结合使用。

[0107] “安全和光保护”是指防晒剂的量足以在该组合物施用时提供光保护, 但不太多而造成任何副作用如皮肤反应。合适的防晒剂通常占本发明个人护理组合物总重的约 0.5wt% - 约 50wt%, 优选约 0.5wt% - 约 30wt%, 更优选约 0.5wt% - 约 20wt%。准确的量根据所选的防晒剂和所需防晒因子(SPF)而变化。

[0108] SPF 是常用于防晒剂对表皮的光保护作用的度量。该数得自另一参数, 最小表皮剂量(MED)。MED 被定义为在特定的波长下引起延迟表皮响应的最少曝光剂量。MED 表示到达皮肤的能量和皮肤对辐射的响应能力。特定光保护剂的 SPF 通过将受保护的皮肤的 MED 除以未受保护的皮肤的 MED 而得到。SPF 越高, 该试剂在防止晒伤方面越有效。SPF 值表示人使用该防晒剂时(与皮肤未受保护的同一人相比)在经历 1MED 之前可在阳光下停留多少倍数的时间。例如, 采用具有 SPF6 的防晒剂可使个体在接受 MED 之前可在阳光下停留的时间长 6 倍。随着防晒剂的 SPF 值增加, 较少发生皮肤晒黑的可能。市售防晒产品具有 SPF 值 2-50。

[0109] 合适的表面活性剂包括各种各样的非离子, 阳离子, 阴离子, 和两性离子表面活性剂, 如公开于 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American 版(1986), Allured 出版公司; 和美国专利号 3,755,560、4,421,769、4,704,272、4,741,855、4,788,006 和 5,011,681 的那些。合适的表面活性剂的例子包括硅氧烷酯, 烷基和链烯基硫酸盐; 烷基和链烯基乙氧基化硫酸盐(优选具有平均乙氧化度 1-约 10); 琥珀酰胺酸盐

表面活性剂如烷基磺基琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酸的二烷基酯；羟乙基磺酸的中和的脂肪酸酯；和烷基和链烯基磺酸盐，如烯烴磺酸盐和 β -烷氧基烷烴磺酸盐；和类似物。优选的是烷基和链烯基硫酸盐和烷基和链烯基乙氧基化硫酸盐，如 C_{12} - C_{18} 硫酸盐的钠和铵盐和具有乙氧化度 1- 约 6，和更优选 1- 约 4 的乙氧基化硫酸盐，如月桂基硫酸盐和月桂聚氧乙烯 (3.0) 醚硫酸酯 3- 十二烷基氨基丙酸钠；如通过将十二烷基胺与羟乙基磺酸钠根据美国专利号 2,658,072 的教导进行反应而制成的 N- 烷基牛磺酸；如根据美国专利号 2,438,091 的教导而制成的 N- 高级烷基天门冬氨酸；和以商品名“Miranol”销售并被描述于美国专利号 2,528,378 的产品；和类似物。其它合适的表面活性剂包括烷基（优选 C_6 - C_{22} 和更优选 C_8 - C_{12} ）两性甘氨酸盐；烷基（优选 C_6 - C_{22} 和更优选 C_8 - C_{12} ）两性丙酸盐；和类似物。也可使用混合物。

[0110] 适用于本发明组合物的两性离子表面活性剂包括广义上被描述为脂族季铵、磷和钼化合物的衍生物的那些，其中脂族基团可以是直链或支化的，和其中一个脂族取代基包含约 8 至约 18 个碳原子，另一取代基包含阴离子水分散性增强基团，如羧基，磺酸根，硫酸根，磷酸根，膦酸根，和类似物。两性离子物的种类包括烷基氨基磺酸盐，烷基甜菜碱和烷基酰氨基甜菜碱，硬脂酰氨基丙基二甲基胺，二乙基氨基乙基硬脂酰胺，二甲基硬脂胺，二甲基大豆胺，大豆胺，肉豆蔻基胺，十三烷基胺，乙基硬脂基胺，N- 牛油丙烷二胺，乙氧基化 (5 摩尔氧化乙烯) 硬脂基胺，二羟基乙基硬脂基胺，花生基二十二烷基胺，和类似物。也可使用混合物。这些合适的表面活性剂通常占本发明个人护理组合物总重的约 0.1wt% - 约 25wt%，优选约 0.5wt% - 约 25wt%，更优选约 1wt% - 约 15wt%。

[0111] 合适的粘度调节剂包括异丙基醇，乙醇，山梨醇，丙二醇，二甘醇，三甘醇，二甲基醚，丁二醇和类似物，和其混合物。这些合适的粘度调节剂通常占本发明个人护理组合物总重的约 0.1wt% - 约 60wt%，优选约 1wt% - 约 40wt%，更优选约 5wt% - 约 20wt%。

[0112] 皮肤调理聚合物包括季铵化瓜尔胶，季铵化纤维素，聚季铵盐 (polyquaternium) 4，聚季铵盐 7，聚季铵盐 10，聚季铵盐 11，聚季铵盐 39，聚季铵盐 44 和类似物，和其混合物。这些合适的调理剂通常占本发明个人护理组合物总重的约 0.01wt% 至约 3wt%，优选约 0.1wt% - 约 2wt%，更优选约 0.1wt% - 约 0.5wt%。

[0113] 各种维生素也可被包括在本发明组合物中。合适的维生素包括维生素 A，维生素 B，生物素，泛酸，维生素 C，维生素 D，维生素 E，生育酚乙酸酯，棕榈酸视黄醇酯，磷酸抗坏血酸酯镁和类似物，和衍生物和其混合物。

[0114] 合适的粘度改进剂 / 乳化剂包括天然、半合成、和合成聚合物。天然和改性的天然聚合物的例子包括黄原胶、纤维素、改性的纤维素、淀粉、多糖和类似物。合成聚合物的例子包括交联聚丙烯酸酯，碱可溶胀的乳液丙烯酸酯共聚物，疏水改性的碱可溶胀的共聚物，疏水改性的非离子聚氨酯和类似物。也可使用混合物。这些合适的粘度改进剂 / 乳化剂在单独或结合使用时通常占本发明个人护理组合物总重的约 0.1wt% - 约 5wt%，优选约 0.3wt% - 约 3wt%，更优选约 0.5wt% - 约 2wt%。

[0115] 可使用其它任选的组分以保持和增加个人护理组合物的性能。这些任选的组分包括各种抗氧化剂、抗静电剂、防腐蚀剂、适用于美学目的的试剂，如香料、芳香剂、颜料、染料和色素和类似物。

[0116] 本发明的透气性聚氨酯分散体单独地或与配制头发固定剂组合物的其它固定性

聚合物结合起来用作 / 可以用作头发固定剂。有或者没有任选的固定性聚合物的聚氨酯固定剂可以按气溶胶和非气溶胶头发喷雾剂、spritz、凝胶、喷射凝胶、摩丝、发膏、擦粉和定型发膏组合物。该透气性聚氨酯分散体与适合于制备染发固定剂的染料和颜料相容。因为该聚氨酯分散体可溶于水和醇混合物,所以它们适合于配制减少挥发性有机化合物 (VOC) 的固定剂配制剂。

[0117] 用于本发明的头发固定剂配制剂的聚氨酯分散聚合物的量不受限度,这是因为要通过所希望的头发定型效能和固定剂性能的类型来确定该量。通常,本发明的可分散聚氨酯通常占个人护理组合物的约 0.1wt% - 约 20wt% (在一个实施方案中),约 0.3wt% - 约 5wt% (在另一个实施方案中),和约 0.5wt% - 约 3wt%。

[0118] 适合的任选头发固定性聚合物包括天然和合成聚合物如,聚丙烯酸酯、聚乙烯类、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚酰亚胺、改性纤维素、淀粉、半乳甘露聚糖 (例如,瓜尔胶、肉桂等)、黄原胶、carragenan 和其混合物。这些聚合物性质上可以是非离子、阴离子、阳离子和两性的并且包括但不限于以下物质中的一种或多种:聚氧乙烯化的乙酸乙烯酯 / 巴豆酸共聚物,乙酸乙烯酯巴豆酸共聚物,乙烯基甲基丙烯酸酯共聚物,聚乙烯基甲基醚 (PVM) / 马来酸 (MA) 的一烷基酯如 PVM/MA 共聚物的乙基、丁基和异丙酯,丙烯酸 / 丙烯酸乙酯 / N-叔丁基 - 丙烯酰胺三元共聚物,聚 (甲基丙烯酸 / 丙烯酰氨基甲基丙烷磺酸),丙烯酸酯共聚物,辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物,丙烯酸酯 / 辛基丙烯酰胺共聚物,乙酸乙烯酯 (VA) / 巴豆酸酯 / 新癸酸乙烯酯 (neodecanoate) 共聚物,聚 (N-乙烯基乙酰胺),聚 (N-乙烯基甲酰胺),改性的玉米淀粉,聚苯乙烯磺酸钠,聚季铵盐 (polyquaternium) 如聚季铵盐 -4、聚季铵盐 -7、聚季铵盐 -10、聚季铵盐 -11、聚季铵盐 -16、聚季铵盐 -28、聚季铵盐 -29、聚季铵盐 -39、聚季铵盐 -46、聚季铵盐 -55,聚酰亚胺 -1,聚氨酯如聚氨酯 -1、聚氨酯 -6、聚氨酯 -10、聚氨酯 -18、聚氨酯 -19,乙烯基吡咯烷酮 (VP) / 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸月桂酯共聚物,己二酸 / 二甲基氨基羟基丙基二亚乙基三胺 / 丙烯酸酯共聚物, methacrylol 乙基甜菜碱 / 丙烯酸酯共聚物,聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), VP / 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物, VP / 甲基丙烯酰胺 / 乙烯基咪唑共聚物, VP / 二甲氨基丙基丙烯酰胺 (DMAPA) 丙烯酸酯共聚物, VP / 乙烯基己内酰胺 / DMAPA 丙烯酸酯共聚物,乙烯基己内酰胺 / VP / 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物, VA / 马来酸丁酯 / 丙烯酸异冰片酯共聚物, VA / 巴豆酸酯共聚物,丙烯酸酯 / 丙烯酰胺共聚物, VA / 巴豆酸酯 / 丙酸乙烯基酯共聚物, VP / 乙酸乙烯酯 / 丙酸乙烯酯三元共聚物, VP / 乙酸乙烯酯共聚物, VP / 丙烯酸酯共聚物,丙烯酸酯 / 羟基丙烯酸酯共聚物,丙烯酸酯 / 羟基酯丙烯酸酯共聚物,丙烯酸酯 / stereth-20 甲基丙烯酸酯共聚物,丙烯酸叔丁酯 / 丙烯酸共聚物,二甘醇 / 环己烷二甲醇 / 间苯二酸酯 / 磺基间苯二酸酯共聚物 (聚酯 -1), VA / 马来酸烷酯半酯 / N-取代的丙烯酰胺三元共聚物,乙烯基己内酰胺 / VP / 甲基丙烯酰氨基丙基氯化三甲基铵三元共聚物,甲基丙烯酸酯 / 丙烯酸酯共聚物 / 胺盐,聚乙烯基己内酰胺,羟丙基瓜尔胶,羟丙基瓜尔胶氯化羟丙基三甲铵 (trimonium),聚 (甲基丙烯酸 / 丙烯酰氨基甲基丙烷磺酸 (AMPSA)),亚乙基羧酰胺 (EC) / AMPSA / 甲基丙烯酸 (MAA),聚氨酯 / 丙烯酸酯共聚物和氯化羟丙基三甲铵瓜尔胶,丙烯酸酯共聚物,丙烯酸酯交联聚合物, AMP- 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸烯丙酯共聚物,聚丙烯酸酯 -6,聚丙烯酸酯 -8,聚丙烯酸酯 -9,聚丙烯酸酯 -14,丙烯酸酯 / 丙烯酸月桂酯 / 丙烯酸十八烷基酯 / 氧化乙胺甲基丙烯酸酯共聚吡咯烷酮羧酸的聚氨基葡萄糖盐,乙醇酸

聚氨基葡萄糖酯,阳离子衍生的半乳甘露聚糖如瓜尔胶和肉桂胶的季氨化衍生物。许多前述聚合物在由 Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, Washington D.C 出版的 International Cosmetic Ingredient Dictionary 中通过它们的 INCI 命名法提及。

[0119] 本发明的透气性聚氨酯聚合物可以按提供所需固定性能的任何水平配制或头发定型组合物(头发固定剂组合物)。所述透气性聚氨酯,单独地或与任选的固定剂结合起来通常占个人护理组合物总重的约 0.1wt% - 约 20wt% (在一个实施方案中),优选约 0.3wt% - 约 5wt% (在另一个实施方案中),约 0.5wt% - 约 3wt%。所述任选的固定性聚合物可以在总个人护理组合物中以 0wt% - 约 19.9wt% 的量存在。

[0120] 在制备本发明的头发固定剂组合物中,任选地将可分散的聚氨酯中和。透气性聚氨酯的中和具有对于容易配制的水可分散性增强效果。本发明的透气性聚氨酯可以仅在水介质中配制,或者稀释剂体系可以是水和有机溶剂的混合物。示例性的有机溶剂包括醇,二醇,酮,醚和其混合物。适合的醇包括低沸点 C_1-C_4 支化或直链醇,如乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇和其混合物。适合的二醇包括丙二醇、己二醇、丁二醇和其混合物。适合的酮包括丙酮、甲基乙基酮和其混合物。适合的醚包括二甲醚、二甲氧基甲烷和其混合物。所述溶剂体系占总固定剂组合物的约 15- 约 99.5wt%。

[0121] 在本发明的一个实施方案中,溶剂或稀释剂体系包括至少 10-80wt% 水,任选地至多 100wt% 水。在另一个实施方案中,溶剂或稀释剂体系是水醇结合物,基于总溶剂或稀释剂体系的重量该结合物包含约 80- 约 99.95wt% 水和 20- 约 0.05wt% 醇。

[0122] 本发明的头发固定剂组合物可以作为需要推进剂的气溶胶输送。虽然任何已知的气溶胶推进剂可以用来输送本发明的固定剂,优选的推进剂包括较低沸点的烃如 C_3-C_6 直链和支链烃。示例性的烃推进剂包括丙烷、丁烷、异丁烯和其混合物。其它适合的推进剂包括醚如二甲醚,氢氟烃如 1,1- 二氟乙烷,和压缩气体,如空气和二氧化碳。以组合物的总重量计,头发固定剂组合物可以包含 0- 约 60wt% (在一个实施方案中),约 0- 约 35wt% (在另一个实施方案中)推进剂。

[0123] 头发固定剂组合物还可以包括一种或多种任选的材料或上面早先给出的配制添加剂。任选的添加剂的选择不受限制,只要该任选的添加剂不会不利地影响头发固定剂组合物的性能或效能。任选的添加剂以实现它们功能的小有效量存在,并且基于总组合物的重量通常各自地包括 0wt% -20wt% 的水平。

[0124] 已经公开了成分的重量百分率的数个重叠的范围。本领域普通技术人员应认可和理解,当配制本发明的组合物时,存在于特定组合物中的各组分的量之和不能超过 100%。

[0125] 以下实施例用于更详细说明本文所公开的发明。然而,这些实施例不应理解为以任何方式限定本发明,本发明的范围由所附权利要求书确定。

[0126] 实施例

[0127] 用于实施例的化学品

[0128] DBA = 二丁基胺,得自 Air Products and Chemicals

[0129] DeeFo 97-3 = 消泡剂,得自 Ultra Additives

[0130] DeeFo XHD-47J = 消泡剂,得自 Ultra Additives Inc.

[0131] Desmodur W = 1,1' - 亚甲基二-(4- 异氰酸根合环己烷),得自 Bayer Corporation

- [0132] 二乙醇胺, 得自 Aldrich Chemical Company, Inc.
- [0133] DF-58 = 消泡剂, 得自 Air Products and Chemicals
- [0134] Dow 345 硅氧烷油, 得自 Dow Corning
- [0135] DMPA = 二羟甲基丙酸, 得自 Geo Specialty Chemicals Inc.
- [0136] FASCAT[®] 2003 = 2-乙基己酸和辛酸亚锡, 得自 Elf Atochem NorthAmerica
- [0137] HCl = 氢氯酸, 得自 J. T. Baker
- [0138] Hycar[®] 2671 = 丙烯酸乳液共聚物, 得自 Noveon, Inc.
- [0139] 肼溶液 = 35wt% 水溶液, 得自 Bayer Corporation
- [0140] IPDI = 异佛尔酮二异氰酸酯, 得自 Bayer Corporation。
- [0141] KF-6001 = 羟基封端的聚甲基硅氧烷三嵌段共聚物, 得自 Shin Etsu
- [0142] MDI = 4,4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯
- [0143] MPEG 550 = Carbowax[™] Sentry[™] 甲氧基聚乙二醇 550 (数均 MW = 550), 得自 Dow Chemical Company
- [0144] MPEG 2000 = Carbowax[™] Sentry[™] 甲氧基聚乙二醇 2000 (数均 MW = 2000), 得自 Dow Chemical Company
- [0145] Poly G-2177 = 聚乙二醇 (平均 MW = 1450), 得自 Arch Chemical
- [0146] PPG-1025 = 聚丙二醇 (平均 MW = 1025), 得自 Bayer Corporation
- [0147] PPG-2025 = 聚丙二醇 (平均 MW = 2025), 得自 Bayer Corporation
- [0148] Printrite PM = 聚氨酯缔合增稠剂, 得自 Noveon, Inc.
- [0149] PTHF 1000 = 聚四氢呋喃 (平均 MW = 1,000), 得自 BASF
- [0150] PTHF 2000 = 聚四氢呋喃 (平均 MW = 2,000), 得自 BASF
- [0151] Rucoflex S-102-210 = 聚(丁烷二醇己二酸酯), 得自 Bayer Corporation
- [0152] 葵花籽油 = Lipovol Sun, 得自 Lipo Chemicals
- [0153] TDI = 甲苯二异氰酸酯, 得自 Bayer Corporation
- [0154] Tegomer D-3403 = 三羟甲基丙烷单乙氧基化物甲基醚 (数均 MW = 1,220), 得自 Degussa-Goldschmidt
- [0155] TMP = 三羟甲基丙烷, 得自 Celanese
- [0156] X-22-160AS 硅氧烷, 得自 Shin Etsu
- [0157] 67-1000HNA = 己烷新戊基己二酸酯聚酯 (平均 MW = 1,000), 得自 Panolam Industries
- [0158] 67-3000HNA = 己烷新戊基己二酸酯聚酯 (平均 MW = 3,000), 得自 Panolam Industries
- [0159] 70-500HAI = 己烷己二酸酯间苯二甲酸酯聚酯 (平均 MW = 500), 得自 Panolam Industries
- [0160] 500DI = 二甘醇间苯二甲酸酯聚酯 (平均 MW = 500), 得自 Panolam Industries
- [0161] 试验方法
- [0162] 1. 湿蒸气透过速率 (MVTR)。制备实施例中的每种分散体用于试验, 其中将约 150 克聚氨酯分散体加入 8oz. 玻璃罐中, 随后加入约 5 克 Printrite PM 以产生增稠聚氨酯。(分散体和 Printrite PM 的实际量分别在约 145-160 克和约 4.5-6.0 克内变化以实现足以

用于刮涂的粘度。该混合物使用配有 1- 英寸船用叶轮的 Caframo RZR50 实验室搅拌器搅拌直至增稠作用最大化,这通常需要约 10-15 分钟。

[0163] 每个涂覆的织物样品使用来自 Testafabrics Inc. 的 style306A Filament Nylon 6,6Semi-Dull Taffeta 的约 18 英寸 × 10 英寸样本制成。将样本在具有弹簧的插接框 (pin frame) 上安装和拉伸以将张力施加到织物上。将增稠聚氨酯分散体的薄涂层 (通常约 0.15 至 0.20oz./ 码²) 使用浮动 / 紧密刀施用到拉伸织物的整个可用表面上。将整个组件 (插接框以及安装的、拉伸的、涂覆的样本) 放在 212 °F 的循环空气烘箱中直至干燥 (通常约 5 至约 15 分钟)。织物 (仍安装在插接框中) 在铝框上的升高的玻璃板上拉伸。使用 Bird 涂布器,通常通过将涂布器在织物上刮涂两次而施用 2- 毫米厚度的增稠聚氨酯分散体。将插接框再次放在 212 °F 循环空气烘箱中并干燥。将干燥的织物 (其上具有涂层) 从插接框上去除并在 300 °F 下进一步 (包括交联,如果使用交联剂) 干燥 5 分钟。最终干燥的试验试样 (具有涂层的织物) 通常具有约 0.5 至约 1.25oz./ 码² 的干燥聚氨酯涂层。

[0164] 以下步骤用于测定每个干燥的涂覆试验试样的湿蒸气通过膜的透过速率 (湿蒸气透过速率或 MVTR)。将 4oz. Ball 梅森罐填充以软化水至罐顶的 1/2 英寸之内。将罐口涂以硅脂。将 3 英寸 × 3 英寸试验试样 (大于罐口直径) 放在涂脂的罐口上,将试样的涂覆 (用待测试的聚氨酯) 面朝向罐的内部。使用具有圆形开口的加垫圈的螺旋顶盖将试验试样在罐口固定就位。将整个组件 (罐、水、垫圈、盖和试验试样) 称重并放在调理屋 (约 72 °F 和 50% 相对湿度) 中。使用电扇以约 500-575 线性英尺 / 分钟在适当时间 (通常 24 小时) 内向罐吹风。将罐直立,这样试验试样暴露于罐内的水上方的湿气氛以测试垂直 MVTR。将整个组件在合适的时间之后再次称重,并将湿蒸气透过速率计算为每平方米试验试样表面单位时间暴露于水蒸气所损失的水的克数 (通常克 / 平方米 / 24 小时,或 gms/m²/24hr)。

[0165] 2. 布氏粘度。布氏粘度试验使用 Brookfield RV 粘度计和 #3 至 #6 转子 (取决于粘度) 在 20rpm 和约 77 °F 下进行。

[0166] 对实施例 1-34 的 MVTR 试验结果的综述

[0167] 测试来自实施例 1-14 的每种聚氨酯的垂直湿蒸气透过速率 (MVTR),并将试验结果汇总于表 1 中的相应的实施例 1-14。实施例 1 说明低于本发明最低要求的聚 (氧化乙烯) 侧链含量在生产涂层中具有较差透气性 (低于约 500 克 /m²/24 小时) 的作用。实施例 2-14 说明聚氨酯分散体的生产,该分散体可用于制造具有优异的透气性 (高于约 500 克 /m²/24 小时) 的本发明涂层。

[0168] 实施例 15-17 产生不令人满意的结果 (分别为在 MVTR 试验过程中涂层从织物上脱层、分散体分层、和粘度过高),因为聚 (氧化乙烯) 单元在主聚氨酯链中的用量在本发明范围之外。

[0169] 实施例 18-25 和 27 说明可用于制造具有优异的透气性 (高于约 500 克 /m²/24 小时) 的本发明涂层的聚氨酯分散体的生产。

[0170] 实施例 26 说明聚氨酯分散体的生产,该分散体产生具有较差透气性 (低于约 500 克 /m²/24 小时) 的涂层,因为聚 (氧化乙烯) 侧链分子量和用量分别低于 600g/ 摩尔和 30wt% (基于干聚氨酯重量)。

[0171] 实施例 28 说明本发明聚氨酯与丙烯酸共聚物的共混,这样得到与单独的丙烯酸共聚物相比具有优异的透气性的组合物。这种共混物可用于生产透气性纺织品涂层。

[0172] 实施例 29 和 30 说明本发明聚氨酯乳液分别与丙烯酸共聚物乳液和腈共聚物乳液的共混,这样生产出可用于产生本发明组合物的具有优异的透气性的混杂涂层的稳定的胶体混合物。

[0173] 实施例 31 和 32 说明可用于将透气性个人护理涂层制成用于润湿剂、修复和营养成分和类似物的传输载体的分散体的生产。

[0174] 实施例 33 和 34 说明可用于制造高度透气性组合物的分散体的生产(由芳族多元醇)。

[0175] 实施例 1

[0176] 预聚物步骤

[0177] 将以下材料装入反应器:364 克 PTHF 1000 和 60 克 TegomerD-3403。随后在混合下装入 177 克 IPDI。将反应器加热至 210-220 °F 和在 30 分钟之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3 小时。剩余的异氰酸酯(NCO)通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 5.2%。将混合物冷却至 170 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0178] 扩链步骤

[0179] 将预聚物(500 克)在 65 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 750 克水的反应器中。将混合物搅拌 20 分钟以形成分散体,然后在约 10 分钟内加入 16 克脲溶液。

[0180] 分散体性能:总固体含量= 40.2wt%, pH = 5.4, 布氏粘度= 20cP, 颗粒尺寸= 205nm。

[0181] 实施例 2

[0182] 预聚物步骤

[0183] 将以下材料装入反应器:335 克 PTHF 1000 和 90 克 TegomerD-3403。随后在混合下装入 175 克 IPDI。将反应器加热至 210-220 °F 和在 40 分钟之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 4.8%。将反应器冷却至 165 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0184] 扩链步骤

[0185] 将预聚物(500 克)在 65 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 750 克水的反应器中。将混合物搅拌 20 分钟以形成分散体,然后在约 10 分钟内加入 13 克脲溶液。

[0186] 分散体性能:总固体含量= 40.6wt%, pH = 5.5, 布氏粘度= 25cP, 颗粒尺寸= 140nm。

[0187] 实施例 3

[0188] 预聚物步骤

[0189] 将以下材料装入反应器:307 克 PTHF 1000 和 120 克 TegomerD-3403。随后在混合下装入 173 克 IPDI。将反应器加热至 210-220 °F 和在 40 分钟之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 4.6%。将反应器冷却至 165 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0190] 扩链步骤

[0191] 将预聚物(500克)在65 °F下在约10分钟内在混合下装入包含750克水的反应器中。将混合物搅拌20分钟以形成分散体,然后在约10分钟内加入17克脲溶液。

[0192] 分散体性能:总固体含量=40.8wt%, pH=5.5, 布氏粘度=50cP, 颗粒尺寸=112nm。

[0193] 实施例4

[0194] 预聚物步骤

[0195] 将以下材料装入反应器:320克 PTHF 2000 和 154 克 TegomerD-3403。随后在混合下装入121克 IPDI。将反应器加热至210-220 °F和在40分钟之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌4小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定被发现是3.1%。将反应器冷却至145 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0196] 扩链步骤

[0197] 将预聚物(500克)在70 °F下在约10分钟内在混合下装入包含930克水的反应器中。将混合物搅拌20分钟以形成分散体,然后在约10分钟内加入11.5克脲溶液。

[0198] 分散体性能:总固体含量=34.1wt%, pH=5.1, 布氏粘度=22cP, 颗粒尺寸=86nm。

[0199] 实施例5

[0200] 预聚物步骤

[0201] 将以下材料装入反应器:222克 PTHF 1000 和 210 克 TegomerD-3403。随后在混合下装入168克 IPDI。将反应器加热至210-220 °F和在30分钟之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌3小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是4.3%。将反应器冷却至150 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0202] 扩链步骤

[0203] 将预聚物(500克)在65 °F下在约10分钟内在混合下装入包含815克水的反应器中。将混合物搅拌30分钟以形成分散体,然后在约10分钟内加入15克脲溶液。

[0204] 分散体性能:总固体含量=38.5wt%, pH=5.8, 布氏粘度=620cP, 颗粒尺寸=136nm。

[0205] 实施例6

[0206] 预聚物步骤

[0207] 将以下材料装入反应器:166克 PTHF 1000 和 270 克 TegomerD-3403。随后在混合下装入164克 IPDI。将反应器加热至210-220 °F和在30分钟之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌3小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是4.0%。将反应器冷却至150 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0208] 扩链步骤

[0209] 将预聚物(500克)在65 °F下在约10分钟内在混合下装入包含930克水的反应器中。将混合物搅拌30分钟以形成分散体,然后在约10分钟内加入15克脲溶液。

[0210] 分散体性能:总固体含量=35wt%, pH=6.2, 布氏粘度=840cP, 颗粒尺寸=56nm。

[0211] 实施例 7

[0212] 预聚物步骤

[0213] 将以下材料装入反应器:350.9 克 PTHF-1000,和 193.6 克 Tegomer D-3403。随后在混合下加入 255.5 克 Desmodur W。将批料暖至 200 °F,随后加入 2 滴 FASCAT ® 2003。该批料在 200-267 °F 下保持约 2.5 小时。异氰酸酯含量通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定而测定为 4.17%。将反应器冷却至 160 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0214] 扩链步骤

[0215] 将预聚物(750 克)在 77 °F 下加入 1222 克水中。在约 1 小时搅拌之后,慢慢加入 26.43 克脲溶液。所得分散体具有理论固体含量 38wt%。

[0216] 实施例 8

[0217] 预聚物步骤

[0218] 将以下材料装入反应器:216 克 PTHF 1000 和 192 克 TegomerD-3403。随后在混合下加入 192 克 Desmodur W。将反应器加热至 210-220 °F 和在 40 分钟之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定被发现是 4.7%。将反应器冷却至 170 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0219] 扩链步骤

[0220] 将预聚物(450 克)在 70 °F 下在约 5 分钟内在混合下装入包含 876 克水和 0.5 克 DeeFo 97-3 消泡剂的反应器中。将混合物搅拌 1.5 小时以形成分散体,然后在约 10 分钟内加入 17 克脲溶液。

[0221] 分散体性能:总固体含量 = 34.6wt%, pH = 5.6,布氏粘度 = 130cP,颗粒尺寸 = 71nm。

[0222] 实施例 9

[0223] 预聚物步骤

[0224] 将以下材料装入反应器:171 克 PTHF 1000 和 240 克 TegomerD-3403。随后在混合下加入 189 克 Desmodur W。反应器加热至 210-220 °F 和在 40 分钟之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 4.1%。将反应器冷却至 200 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0225] 扩链步骤

[0226] 将预聚物(450 克)在 88 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 957 克水和 0.5 克 DeeFo 97-3 消泡剂的反应器中。将混合物搅拌 2 小时以形成分散体,然后在约 10 分钟内加入 14 克脲溶液。

[0227] 分散体性能:总固体含量 = 32.2wt%, pH = 5.8,布氏粘度 = 150cP,颗粒尺寸 = 84nm。

[0228] 实施例 10

[0229] 预聚物步骤

[0230] 将以下材料装入反应器:102 克 PTHF 650,17 克 PTHF 250,和 258 克 Tegomer D-3403。随后在混合下加入 222 克 Desmodur W。将反应器加热至 210-220 °F 和在 30 分钟

之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 2 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 5.0%。将反应器冷却至 200 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0231] 扩链步骤

[0232] 将预聚物(500 克)在 90 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 971 克水和 0.5 克 DeeFo 97-3 消泡剂的反应器中。将混合物搅拌 1.5 小时以形成分散体,然后在约 10 分钟内加入 19 克肼溶液。

[0233] 分散体性能:总固体含量 = 34.0wt%, pH = 5.5,布氏粘度 = 900cP,颗粒尺寸 = 30nm。

[0234] 实施例 11

[0235] 预聚物步骤

[0236] 将以下材料装入反应器:280 克 PPG 1025 和 151 克 TegomerD-3403。随后在混合下装入 169 克 IPDI。将反应器加热至 210-220 °F 和在 1.5 小时之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 4.7%。将反应器冷却至 140 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0237] 扩链步骤

[0238] 将预聚物(500 克)在 70 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 931 克水和 0.5 克 DeeFo 97-3 消泡剂的反应器中。将混合物搅拌 1 小时以形成分散体,然后在约 10 分钟内加入 15 克肼溶液。

[0239] 分散体性能:总固体含量 = 35.7wt%, pH = 5.1,布氏粘度 = 40cP,颗粒尺寸 = 84nm。

[0240] 实施例 12

[0241] 预聚物步骤

[0242] 将以下材料装入反应器:327 克多元醇 PPG 2025 和 154 克 Tegomer D-3403。随后在混合下装入 121 克 IPDI。将反应器加热至 210-220 °F 并将混合物在氮气层下搅拌 4 小时。剩余的 NCO 通过用二丁基胺和 1.0M HCl 滴定发现是 2.15%。将反应器冷却至 140 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0243] 扩链步骤

[0244] 将预聚物(500 克)在 65 °F 下在约 15 分钟内在混合下装入包含 931 克水和 1.4 克 DeeFo XHD-47J 消泡剂的反应器中。将混合物搅拌 30 分钟以形成分散体,然后在约 10 分钟内加入 12 克肼溶液。

[0245] 分散体性能:总固体含量 = 35wt%, pH = 5.7,布氏粘度 = 34cP,颗粒尺寸 = 76nm。

[0246] 实施例 13

[0247] 预聚物步骤

[0248] 将以下材料装入反应器:249 克 67-3000HNA,78 克 67-1000HNA,和 154 克 Tegomer D-3403。随后在混合下装入 121 克 IPDI。将反应器加热至 210-220 °F 和在 30 分钟之后,

加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3.5 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 3.4%。将反应器冷却至 140 °F, 将该预聚物转移至另一反应器。

[0249] 扩链步骤

[0250] 将预聚物 (500 克) 在 74 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 931 克水的反应器中。将混合物搅拌 1 小时以形成分散体, 然后在约 10 分钟内加入 12 克脲溶液。

[0251] 分散体性能: 总固体含量 = 35.0wt%, pH = 5.3, 布氏粘度 = 22cP, 颗粒尺寸 = 80nm。

[0252] 实施例 14

[0253] 预聚物步骤

[0254] 将以下材料装入反应器: 121 克 Rucoflex S-102-210 和 258 克 Tegomer D-3403。随后在混合下加入 221 克 Desmodur W。将反应器加热至 210-220 °F 和在 30 分钟之后, 加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3.5 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 5.3%。将反应器冷却至 190 °F, 将该预聚物转移至另一反应器。

[0255] 扩链步骤

[0256] 将预聚物 (500 克) 在 80 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 1020 克水和 0.5 克 DeeFo XHJ 消泡剂的反应器中。将混合物搅拌 2 小时以形成分散体, 然后在约 10 分钟内加入 17 克脲溶液。

[0257] 分散体性能: 总固体含量 = 31.7wt%, pH = 6.9, 布氏粘度 = 300cP, 颗粒尺寸 = 24nm。

[0258] 表 1

[0259]

实施例编号	聚(氧化乙烯)侧链在聚氨酯中的 wt%	垂直 MVTR, gms/m ² /24hr
1	8.5	465
2	12.8	518
3	17.1	629
4	22.0	646
5	29.9	814
6	38.4	1010
7	20.6	637
8	27.3	795
9	34.1	950
10	36.7	920
11	21.5	582
12	21.8	697
13	21.8	639
14	36.7	1000

[0260] 实施例 15

[0261] 预聚物步骤

[0262] 将以下材料装入反应器: 380 克 Poly G-2177, 和 233 克 PPG-2025。随后在混合下装入 180 克 IPDI。将反应器加热至 202 °F, 并加入 1 滴 FASCAT ® 2003 催化剂。在

202-234 °F 下约 1.5 小时之后,加入 6.2 克 DMPA。在 209-223 °F 下另外 1/2 小时之后,加入另一滴催化剂。在又约 2 小时之后,剩余的异氰酸酯通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定而测定为 4.26%。在 205-220 °F 下再约 2 小时之后,剩余的异氰酸酯通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定而测定为 3.88%。在整个反应周期中使用氮气层。将反应器冷却至 143 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0263] 扩链步骤

[0264] 将预聚物 (329 克) 在 58 °F 下在混合下慢慢加入包含 702 克水的反应器中。将消泡剂 (0.16 克 DF-58) 加入分散体中。将胂溶液 (8.03 克) 和水 (639 克) 加入分散体产生总固体含量约 20wt%。最终粘度估计为约 5,000-10,000cps。聚氨酯据计算在聚合物主链中具有约 47wt% 聚(氧化乙烯)。

[0265] 制备分散体并使用上述的方法开始测试 MVTR。然而,聚氨酯试验样品在 MVTR 试验过程中发生从织物的脱层。这种现象表明聚氨酯主链中过多的聚(氧化乙烯)的不利影响。

[0266] 实施例 16

[0267] 预聚物步骤

[0268] 将以下材料装入反应器:209.6 克 PPG-2025,92.4 克 PPG-1025,和 224.8 克 Poly G-2177。随后在混合下加入 168.0 克 IPDI。将反应器加热至 200 °F,并加入 1 滴 FASCAT® 2003 催化剂。在 198-209°F 下约 45 分钟之后,加入 5.2 克 DMPA 和 1 滴 FASCAT® 2003。在 190-205 °F 下再约 2.5 小时之后,剩余的异氰酸酯通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定而测定为 4.6%。在 188-218 °F 下再约 80 分钟之后,剩余的异氰酸酯通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定而测定为 4.17wt%。将反应器冷却至 133 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0269] 扩链步骤

[0270] 将预聚物在 64 °F 下在混合下加入包含 1.4 克 DF-58 的 929 克水中。在加入 94 克预聚物之后停止该工艺,因为形成差的分散体。剩余的预聚物用 1 当量 TEA 中和,并在搅拌下加入水中。加入水以产生理论固体含量 26.8wt%,并混合 15 分钟。另外加入水和胂溶液直至剩余少量异氰酸酯,且分散体的理论固体含量是 15wt%。该“分散体”分离成两层:泡沫顶层,和透明液体底层。过高的粘度表明聚氨酯主链中过多的聚(氧化乙烯)的不利影响。

[0271] 实施例 17

[0272] 预聚物步骤

[0273] 将以下材料装入反应器:382.0 克 Poly G-2177,179.6 克 PTHF-2000,和 46.5 克 KF-6001。随后在混合下加入 185.7 克 IPDI。将批料暖至 184 °F,并加入 2 滴 FASCAT® 2003。在 188-248 °F 下约 1.5 小时之后,加入 6.3 克 DMPA。在 210-218 °F 下再约 1.5 小时之后,剩余的异氰酸酯通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定而测定为 4.00%。将反应器冷却至 166 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0274] 扩链步骤

[0275] 将预聚物 (300 克) 在 63 °F 下在约 10 分钟内在混合下加入 449 克水中。将约 0.6 克 DeeFo XHD-47J 消泡剂加入水中。将约 6.4 克脲溶液加入该批料, 并加入水以实现理论总固体含量约 25wt%。实际的粘度测定为 36,500cps, 固体含量为 24.7%。为了将粘度降低至低于 10,000cps, 分散体必须用水稀释至约 21% 固体含量。这种现象表明聚氨酯主链中过多的聚(氧化乙烯)的不利影响。

[0276] 实施例 18

[0277] 预聚物步骤

[0278] 将以下材料装入反应器: 67 克 PTHF 1000 和 300 克 TegomerD-3403。随后在混合下装入 133 克 IPDI。将反应器加热至 210-220 °F 和在 30 分钟之后, 加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 3.7%。将反应器冷却至 150 °F, 将该预聚物转移至另一反应器。

[0279] 扩链步骤

[0280] 将预聚物 (400 克) 在 65 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 915 克水的反应器中。将混合物搅拌 30 分钟以形成分散体, 然后在约 10 分钟内加入 10 克脲溶液。

[0281] 分散体性能: 总固体含量 = 29wt%, pH = 6.4, 布氏粘度 = 100cP, 颗粒尺寸 = 165nm。

[0282] 聚氨酯 MVTR 试验

[0283] 制备用于 MVTR 试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚(氧化乙烯)侧链含量 60wt% 和垂直 MVTR 850 克 /m²/24hr。

[0284] 实施例 19

[0285] 预聚物步骤

[0286] 将以下材料装入反应器: 22 克 KF-6001 和 277 克 TegomerD-3403。随后在混合下装入 101 克 IPDI。将反应器加热至 210-220 °F 和在 10 分钟之后, 加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 3.7%。将反应器冷却至 140 °F, 将该预聚物转移至另一反应器。

[0287] 扩链步骤

[0288] 将预聚物 (300 克) 在 65 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 1205 克水的反应器中。将混合物搅拌 20 分钟以形成分散体, 然后在约 10 分钟内加入 7 克脲溶液。

[0289] 分散体性能: 总固体含量 = 20.2wt%, pH = 6.5, 布氏粘度 = 20cP。

[0290] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0291] 制备用于 MVTR 试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚(氧化乙烯)侧链含量 70wt% 和垂直 MVTR 750 克 /m²/24hr。

[0292] 实施例 20

[0293] 预聚物步骤

[0294] 将以下材料装入反应器: 322 克 PTHF 1000, 27 克 KF-6001 和 195 克 TegomerD-3403。随后在混合下加入 256 克 Desmodur W。将反应器加热至 210-220 °F 和在 15 分钟之后, 加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 1.5 小时。剩余的 NCO 通

过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 4.8%。将反应器冷却至 160 °F, 将该预聚物转移至另一反应器。

[0295] 扩链步骤

[0296] 将预聚物 (770 克) 在 70 °F 下在约 15 分钟内在混合下装入包含 1180 克水的反应器中。将混合物搅拌 1 小时 20 分钟以形成分散体, 然后在约 10 分钟内加入 33 克脲溶液。

[0297] 分散体性能: 总固体含量 = 40wt%, pH = 5.9, 布氏粘度 = 225cP。

[0298] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0299] 制备用于 MVTR 试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚合到主链中的反应性硅氧烷化合物, 聚(氧化乙烯)侧链含量 25.4wt%, 和垂直 MVTR 640 克/m²/24hr。

[0300] 实施例 21

[0301] 预聚物步骤

[0302] 将以下材料装入反应器: 147 克 PTHF-2000, 215 克 PTHF-1000, 34.4 克 KF-6001, 和 202.8 克 Tegomer D-3403。随后在混合下加入 201 克 IPDI。将批料暖至 200 °F, 并加入 2 滴 FASCAT ® 2003。在 200-247 °F 下再约 1 小时 45 分钟之后, 剩余的异氰酸酯通过用 DBA 和 1.0MHCl 滴定而测定为 4.3%。将预聚物冷却至 150 °F 以转移至另一反应器。

[0303] 扩链步骤

[0304] 将预聚物 (785 克) 在 73 °F 下加入 1060 克水中。在约 45 分钟搅拌之后, 加入 23.4 克脲溶液。最终总固体含量是约 43wt%。

[0305] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0306] 制备用于 MVTR 试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚合到主链中的反应性硅氧烷化合物, 聚(氧化乙烯)侧链含量 21.5wt%, 和垂直 MVTR 740 克/m²/24hr。

[0307] 实施例 22

[0308] 预聚物步骤

[0309] 将以下材料装入反应器: 335 克 PTHF-1000, 28.2 克 KF-6001, 和 202.4 克 Tegomer D-3403。随后在混合下加入 173.2 克 IPDI 和 61.3 克 Desmodur W。将反应器暖至 180 °F, 并加入 2 滴 FASCAT ® 2003。该批料在 191-257 °F 下保持约 3 小时。剩余的异氰酸酯通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定测定为 5.0%。将预聚物冷却至 135 °F 以转移至另一反应器。

[0310] 扩链步骤

[0311] 将预聚物 (770 克) 在 76 °F 下加入 1140 克水中。在约 50 分钟搅拌之后, 加入 32.2 克脲溶液。分散体的理论固体含量是 40.4wt%。

[0312] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0313] 制备用于 MVTR 试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚合到主链中的反应性硅氧烷化合物, 聚(氧化乙烯)侧链含量 21.5wt%, 和垂直 MVTR 680 克/m²/24hr。

[0314] 实施例 23

[0315] 预聚物

[0316] 将以下材料装入反应器: 294.2 克 PPG-1025, 176.6 克 Tegomer D-3403, 和 2.23 克

TMP。随后在混合下加入 250.5 克 DesmodurW。随后加入 57.5 克 Poly G1450。将批料暖至 186 °F，并加入 2 滴 FASCAT ® 2003。该批料在 190-228 °F 下保持约 4.5 小时。剩余的异氰酸酯通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定测定为 4.8%。将反应器冷却至 160 °F，将该预聚物转移至另一反应器。

[0317] 扩链步骤

[0318] 预聚物 (720 克) 在 73 °F 下被加入 1317 克水中，并搅拌直至得到光滑的外观。另外加入水和胂溶液至总共 522 克水和 28.2 克胂溶液。在分散体老化 3 天之后，加入 434 克另外的水。分散体性能：总固体含量 = 23.63wt%，布氏粘度 = 185cps，pH = 6.4。

[0319] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0320] 制备用于 MVTR 试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚(氧化乙烯)侧链含量 19.2wt%，聚(氧化乙烯)主链含量 7.4wt%，和垂直 MVTR 870 克 /m²/24hr。

[0321] 实施例 24

[0322] 预聚物步骤

[0323] 将以下材料装入反应器：89.1 克 PTHF-1000，187.7 克 PPG-1025，50.4 克 Poly G1450，182.7 克 Tegomer D-3403，和 3.6 克 TMP。随后在混合下加入 259.7 克 Desmodur W。使该批料在 196-201 °F 下反应约 1 小时，并加入 2 滴 FASCAT ® 2003。使该批料随后在 195-235 °F 下反应约 2.5 小时。剩余的异氰酸酯含量通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定而测定为 4.8%。将预聚物冷却至 137 °F 以转移至另一反应器。

[0324] 扩链步骤

[0325] 将预聚物 (650 克) 在 72 °F 下加入包含 1.0 克 DeeFo 97-3 消泡剂的 1207 克水中。在约 1/2 小时混合之后，将 176 克水加入分散体中。在另外混合 1 小时之后，加入 16.8 克胂溶液。然后，另外加入补充的水和胂溶液至总共 446 克外加的水和 8 克外加的胂溶液。最终分散体的理论固体含量是 26wt%。

[0326] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0327] 制备用于 MVTR 试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚(氧化乙烯)侧链含量 20.1wt%，聚(氧化乙烯)主链含量 6.5wt%，和垂直 MVTR 830 克 /m²/24hr。

[0328] 实施例 25

[0329] 预聚物步骤

[0330] 将以下材料装入反应器：216 克 PTHF 1000，21.5 克 DMPA 和 150 克 Tegomer D-3403。随后在混合下装入 212 克 IPDI。将反应器加热至 210-220 °F 和在 30 分钟之后，加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3.5 小时。剩余的 NCO 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 5.5%。将预聚物冷却至 140 °F 以转移至另一反应器。

[0331] 扩链步骤

[0332] 将预聚物 (500 克) 在 70 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 850 克水和 0.5 克 DeeFo 97-3 消泡剂的反应器中。将混合物搅拌 25 分钟以形成分散体，然后在约 10 分钟内加入 19 克胂溶液。

[0333] 分散体性能：总固体含量 = 37.3wt%，pH = 5.5，布氏粘度 = 480cP，颗粒尺寸 =

155nm。

[0334] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0335] 制备用于 MVTR 试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚(氧化乙烯)侧链含量 21.3wt%，向主链中引入具有可交联羧基官能团的化合物(DMPA)，具有垂直 MVTR 570 克/m²/24hr。

[0336] 实施例 26

[0337] 具有侧链聚(氧化乙烯)的单体的合成

[0338] 在约 1 小时内在氮气层下，在搅拌下在 80 至 86 °F 下，向包含 67 克 TDI 的反应器中加入 190 克 MPEG 550。反应混合物在 95 至 120 °F 下搅拌 2 小时，然后通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定而测定剩余的异氰酸酯含量为 6.5%。将反应器冷却至 90 °F，并将 43 克二乙醇胺在 3 分钟内加入。温度由于反应高度放热而升至 176 °F。将反应器冷却，并将内容物在 140 至 150 °F 下搅拌 2.5 小时。在这段时间结束时，通过样品的 IR 分析发现没有留下未反应的异氰酸酯。在将反应器内容物转移至塑料储存容器之后，反应产物在冷却至室温的同时凝固。

[0339] 具有侧链聚(氧化乙烯)的单体上的羟基数测定为约 250。

[0340] 预聚物步骤

[0341] 将以下材料在氮气层下装入反应器：203 克上述单体，115 克 PTHF 1000 和 282 克 Desmodur W。随后在混合下，将反应器加热至 210-220 °F，并在 1.25 小时之后加入两滴 FASCAT® 2003 催化剂。混合物搅拌 3 小时。剩余的异氰酸酯含量通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定被发现是 9.7%。将反应器冷却至 200 °F，将该预聚物转移至另一反应器。

[0342] 扩链步骤

[0343] 将预聚物(500 克)在 70 °F 下在约 5 分钟过程中在混合下装入包含 970 克水和 1.4 克 DeeFo XHD-47J 的反应器中。将混合物搅拌 1 小时 10 分钟以形成分散体，然后在约 10 分钟内加入 32 克胍溶液。

[0344] 分散体性能：总固体含量 = 33.9wt%，pH = 9.4，布氏粘度 = 11cP，颗粒尺寸 = 42nm。

[0345] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0346] 制备聚氨酯并如上所述测试 MVTR。它具有较差的垂直 MVTR 450 克/m²/24hr。

[0347] 实施例 27

[0348] 具有侧链聚(氧化乙烯)的单体的合成

[0349] 向在 120 °F 下包含 260 克 MPEG 2000 的反应器中在氮气层下加入 24 克 TDI，并将混合物在 120 至 140 °F 下搅拌 4 小时。剩余的异氰酸酯含量通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定而测定为 1.7%。在 140 °F 下加入 16 克二乙醇胺。温度由于反应放热而升至 170 °F。将反应器冷却并将内容物在 140 至 150 °F 下搅拌 4 小时。在这段时间结束时，通过样品的 IR 分析发现没有留下未反应的 NCO。在将反应器内容物转移至塑料储存容器之后，反应产物在冷却至室温的同时凝固。

[0350] 具有侧链聚(氧化乙烯)的单体的羟基数测定为约 103。

[0351] 预聚物步骤

[0352] 将以下材料在氮气层下装入反应器:164 克上述单体,240 克 PTHF 1000 和 196 克 Desmodur W。随后在混合下将反应器加热至 210-220 °F,和在 30 分钟之后,加入两滴 FASCAT ® 2003 催化剂。混合物搅拌 5 小时。剩余的异氰酸酯含量通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 5.4%。将反应器冷却至 200 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0353] 扩链步骤

[0354] 将预聚物(500 克)在 70 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 970 克水的反应器中。将混合物搅拌 45 分钟以形成分散体,然后在约 10 分钟内加入 18 克胍溶液。

[0355] 分散体性能:总固体含量=34.1t%,pH=8.5,布氏粘度=400cP,颗粒尺寸=320nm。

[0356] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0357] 制备聚氨酯并如上所述测试 MVTR。它具有聚(氧化乙烯)侧链含量 25wt%和垂直 MVTR 735 克/m²/24hr。

[0358] 实施例 28

[0359] 将实施例 14 的扩链聚氨酯分散体与 Hycar ® 2671 丙烯酸聚合物乳液(得自 Noveon, Inc.)按照 60/40 比率(基于固体含量)共混以得到稳定的胶体混合物。制备该混合物并如上所述测试 MVTR。它具有 MVTR 720 克/m²/24 小时,与之相比仅使用 Hycar ® 2671 制备并按照如上所述的相同方式测试的 MVTR 为 160 克/m²/24 小时。

[0360] 实施例 29

[0361] 将实施例 14 的扩链聚氨酯分散体与 WIPO 出版物 W002/02657 A2 的实施例 20 的步骤(1)的丙烯酸共聚物乳液按照 60/40 比率(基于固体含量)共混以得到稳定的胶体混合物。制备用于测试的混合物并如上所述测试 MVTR。它具有 MVTR 800 克/m²/24 小时,与之相比仅使用实施例 20 的丙烯酸聚合物乳液制备用于测试并如上所述进行测试得到的 MVTR 为 440 克/m²/24 小时。

[0362] 实施例 30

[0363] 将实施例 14 的扩链聚氨酯分散体与 WIPO 出版物 W002/02657 A2 的实施例 13 的步骤(1)的脲共聚物乳液按照 60/40 比率(基于固体含量)共混以得到稳定的胶体混合物。制备用于测试的混合物并如上所述测试 MVTR。它具有 MVTR 790 克/m²/24 小时,与之相比仅使用实施例 13 的步骤(1)的脲聚合物乳液制备用于测试并如上所述进行测试得到的 MVTR 为 480 克/m²/24 小时。

[0364] 实施例 31

[0365] 预聚物步骤

[0366] 将以下材料装入反应器:87 克 X-22-160AS,10 克 TMP 和 222 克 Tegomer D-3403。随后在混合下加入 191 克 Desmodur W。将反应器加热至 225-235 °F。混合物在氮气层下搅拌 3 小时。剩余的异氰酸酯(NCO)通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 5.6%。随后将 90 克 Dow 345 加入混合物中并将温度降至 200 °F。在混合 30 分钟之后,预聚物被转移至另一反应器用于分散。

[0367] 扩链步骤

[0368] 将预聚物(500克)在70 °F下在约10分钟内在混合下装入包含820克水的反应器中。将混合物搅拌30分钟以形成分散体,然后在约10分钟内加入21克25%乙二胺水溶液。

[0369] 分散体性能:总固体含量=31.3wt%, pH=6.9,布氏粘度=270cP,颗粒尺寸=450nm。

[0370] 实施例 32

[0371] 预聚物步骤

[0372] 将以下材料装入反应器:196克PPG 2025和168克TegomerD-3403。随后在混合下加入116克Desmodur W。将反应器加热至210-220 °F和在40分钟之后,加入两滴FASCAT® 2003催化剂。混合物在氮气层下搅拌3小时。剩余的NCO通过用DBA和1.0M HCl滴定发现是2.3%。加入葵花油(120克)并将反应器冷却至180 °F。在混合30分钟之后,将预聚物转移至另一反应器用于分散。

[0373] 扩链步骤

[0374] 将预聚物(450克)在70 °F下在约10分钟内在混合下装入包含670克水的反应器中。将混合物搅拌20分钟以形成分散体,然后在约10分钟内加入5克肼溶液。

[0375] 分散体性能:总固体含量=42wt%, pH=6.2,布氏粘度=800cP,颗粒尺寸=274nm。

[0376] 实施例 33

[0377] 预聚物步骤

[0378] 将以下材料装入反应器:118克70-500HAI和258克TegomerD-3403。随后在混合下加入224克Desmodur W。将反应器加热至210-220 °F和在15分钟之后,加入两滴FASCAT® 2003催化剂。混合物在氮气层下搅拌4小时。剩余的异氰酸酯(NCO)通过用DBA和1.0M HCl滴定发现是4.8%。将混合物冷却至200 °F,将该预聚物转移至另一反应器。

[0379] 扩链步骤

[0380] 将预聚物(500克)在80 °F下在约10分钟内在混合下装入包含1120克水和0.5克DeeFo XHD-47J的反应器中。将混合物搅拌2小时以形成分散体,然后在约10分钟内加入16克肼溶液。

[0381] 分散体性能:总固体含量=31.8wt%, pH=6.4,布氏粘度=300cP,颗粒尺寸=25nm。

[0382] 聚氨酯的MVTR试验

[0383] 制备用于MVTR试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚(氧化乙烯)侧链含量36.7wt%,和垂直MVTR 830克/m²/24hr。

[0384] 实施例 34

[0385] 预聚物步骤

[0386] 将以下材料装入反应器:119克500DI和258克TegomerD-3403。随后在混合下加入223克Desmodur W。将反应器加热至210-220 °F和在1小时之后,加入两滴FASCAT®

2003 催化剂。混合物在氮气层下搅拌 3.5 小时。剩余的异氰酸酯 (NCO) 通过用 DBA 和 1.0M HCl 滴定发现是 5.3%。将混合物冷却至 200 °F, 将该预聚物转移至另一反应器。

[0387] 扩链步骤

[0388] 将预聚物 (510 克) 在 75 °F 下在约 10 分钟内在混合下装入包含 1110 克水和 0.5 克 DeeFo XHD-47J 的反应器中。将混合物搅拌 3 小时以形成分散体, 然后在约 10 分钟内加入 17 克肼溶液。

[0389] 分散体性能: 总固体含量 = 31.4wt%, pH = 7.1, 布氏粘度 = 470cP, 颗粒尺寸 = 26nm。

[0390] 聚氨酯的 MVTR 试验

[0391] 制备用于 MVTR 试验的扩链聚氨酯并如上所述进行测试。它具有聚(氧化乙烯)侧链含量 36.7wt%, 和垂直 MVTR 840 克 /m²/24hr。

[0392] 尽管已经根据专利法给出了最佳方式和优选实施方案, 但本发明的范围不限于此, 而是由所附权利要求书的范围确定。