



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202440704 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：113100745 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08G18/10 (2006.01) C08G18/28 (2006.01)
C08G18/34 (2006.01) C08G18/48 (2006.01)
C08G18/66 (2006.01) C08G18/75 (2006.01)
D06M15/568 (2006.01)

(30)優先權：2016/08/17 美國 62/376,003
2017/04/25 世界智慧財產權組織 PCT/US17/29360

(71)申請人：盧森堡商英威達技術有限公司 (盧森堡) INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L. (LU)
盧森堡

(72)發明人：法爾默 道格拉斯 K FARMER, DOUGLAS K. (US)；寇威利 卡門 A
COVELLI, CARMEN A. (US)；劉 洪 LIU, HONG (US)；蘭局 蘿拉 LANGE,
LAURA (US)；廖 添益 LIAO, TIANYI (US)；比薩 考菲 BISSAH, KOFI (US)

(74)代理人：陳長文；劉君怡

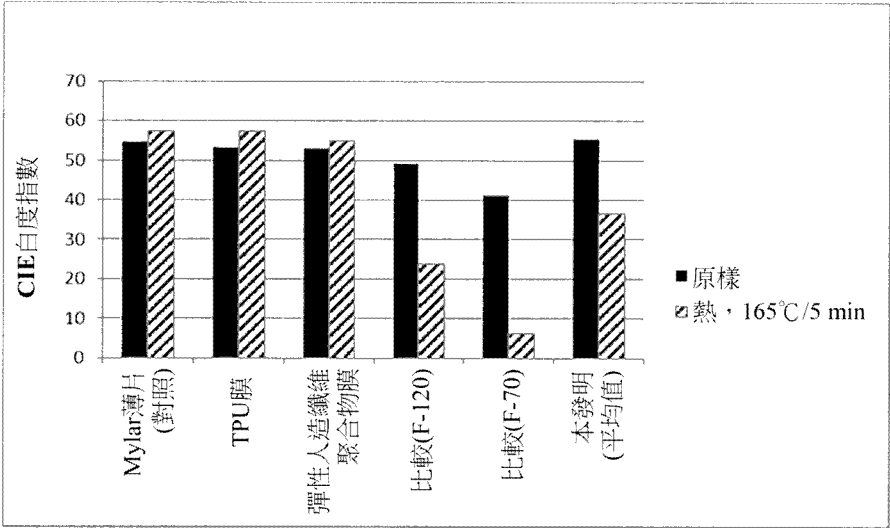
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：53 項 圖式數：3 共 57 頁

(54)名稱
水性聚胺基甲酸酯分散液、預聚物及由其製得的成型物

(57)摘要
本發明提供預聚物、由該預聚物製得的水性聚胺基甲酸酯分散液、包含其之具有改良之保白性及抗張強度的成型物及其用於成型物中之方法。

Prepolymers, aqueous polyurethane dispersions made therefrom, shaping articles comprising the same having improved whiteness retention and tensile strength, and methods for their use in shaping articles, are provided.

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

水性聚胺基甲酸酯分散液、預聚物及由其製得的成型物

【英文發明名稱】

AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS, PREPOLYMERS,
AND SHAPED ARTICLES MADE THEREFROM

【中文】

本發明提供預聚物、由該預聚物製得的水性聚胺基甲酸酯分散液、包含其之具有改良之保白性及抗張強度的成型物及其用於成型物中之方法。

【英文】

Prepolymers, aqueous polyurethane dispersions made therefrom, shaping articles comprising the same having improved whiteness retention and tensile strength, and methods for their use in shaping articles, are provided.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

水性聚胺基甲酸酯分散液、預聚物及由其製得的成型物

【英文發明名稱】

AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS, PREPOLYMERS,
AND SHAPED ARTICLES MADE THEREFROM

【技術領域】

本發明係關於預聚物及由預聚物製得之水性聚胺基甲酸酯分散液，以及由此等分散液製得之成型物及膜，及其用於成型物中之方法。

【先前技術】

塑形衣服經設計暫時改變穿戴者之體形以獲得更時尚形象。近年來，時尚趨勢已傾向於包涵日益強調人體之天然曲線之衣物及服裝設計，且塑身衣褲在市場中已成為一種增長趨勢。主要應用係在女性服裝方面，諸如內衣、女內衣、牛仔褲及編織褲。許多女性消費者尋找增強其身形同時突出其最佳特徵之舒適衣服，例如可使腹部纖細、使大腿緊繃且使臀部提昇之塑形牛仔褲。此類衣服改善穿戴者之外貌及自尊。

用於塑形之當前技術主要使用具有長浮針、較高丹尼爾或大牽伸之彈性纖維之不同紗線環結構；或用於在策略性選擇之區域中應用特定廓影圖案。其他慣例包括引入用基布縫合之織物或墊之第二層，或選擇具有不同彈性且不同位置縫合在一起的織物。參見例如美國專利7,950,069、7,341,500及7,945,970、WO2013/154445 A1、美國專利申請公開案第2010/0064409A1號 及 第2011/0214216A1號 、GB2477754A及EP 0519135B1。在一種設計中，硬質面版添加在腹部前方之牛仔褲內部以有

助於使腹細長。在另一設計中，將一塊襯墊或海綿插入褲子中以提昇且增強穿戴者之可見臀部輪廓。然而，所有此等設計及方法損害穿戴者之舒適性且常常自衣服表面可見。

聚胺基甲酸酯(包括聚胺基甲酸酯脲)可用作各個基材(包括紡織物)之黏著劑。通常，此類聚胺基甲酸酯完全形成非反應性聚合物或反應性異氰酸酯封端預聚物。此類反應性聚胺基甲酸酯黏著劑常常需要延長之固化時間以達至足夠之黏結強度，其可為製造製程之一缺點。另外，已知聚胺基甲酸酯之異氰酸酯基對濕氣敏感，此限制併有此類聚胺基甲酸酯之產品之儲存穩定性且降低其存放期。通常，此類聚合物完全形成時溶解於溶劑中(溶劑基)、分散於水中(水基)或加工為熱塑性固體材料(熱熔性)。值得注意的是，基於溶劑之黏著劑面臨一直嚴格之旨在降低揮發性有機化合物(VOC)及有害空氣污染物(HAP)散發之健康及環境法規。因此，需要替代習知基於溶劑之產品之替代物。

儘管熱熔黏著劑在環境上係安全的且容易得施覆為膜，但當經歷重複之拉伸循環時一般具有高設定及差恢復。因此，需要進行改良。

為解決此等缺陷，已作出許多嘗試來研發水基聚胺基甲酸酯黏著劑。

美國專利第5,270,433號揭示一種「黏著劑組合物，其包含實質上透明且無溶劑、水性、單組分之聚胺基甲酸酯分散液，該聚胺基甲酸酯分散液含有以下之反應產物：(a)包含聚丙二醇之多元醇混合物、(b)包含二異氰酸 $\alpha\alpha_1\alpha_1$ -四甲基二甲苯酯(TMEDI)之多官能異氰酸酯之混合物、(c)能夠在水溶液中進行鹽形成之官能組分及(d)視情況選用之鏈延伸劑」。鑒於TMEDI上之不對稱結構及異氰酸酯基之位阻，其防止聚合物之硬鏈段中

強鏈間脲氫鍵之形成，來自此組合物之黏著膜具有低恢復力及差耐熱性。

美國專利申請公開案第2004/0014880 A1號揭示一種水性聚胺基甲酸酯分散液，其用於經陳述具有優異的可塗佈性、黏著強度及耐熱性之濕潤及乾燥層壓物之黏著性接合。此分散液含有大量有機溶劑--甲基乙基酮(MEK)。

美國專利申請公開案第2003/0220463 A1號揭示一種用於製備聚胺基甲酸酯分散液之方法，該聚胺基甲酸酯分散液不含諸如N-甲基吡咯啉酮(NMP)之有機溶劑。然而，組合物限於具有低游離二異氰酸酯物種諸如亞甲基雙(4-苯基異氰酸酯)(4,4'-MDI)之預聚物。製造具有低游離二異氰酸酯之此類預聚物之方法係複雜的(如揭示於美國專利第5,703,193號中)。此類加工亦需要短程蒸餾游離二異氰酸酯且因此在製造用於製備聚胺基甲酸酯分散液之預聚物方面係不經濟的。

美國專利第4,387,181號揭示一種穩定的水性聚胺基甲酸酯分散液，其含有N-甲基吡咯啉酮(NMP)溶劑，藉由含羧基之肟封端(oxime-blocked)、異氰酸酯封端(isocyanate-terminated)之預聚物與多元胺之反應來製備。預聚物係藉由諸如4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)或二異氰酸甲苯酯(TDI)之芳族二異氰酸酯與聚醚或聚酯多元醇及二羥基烷酸反應來製得。肟封端之異氰酸酯基能夠在60至80℃下歷經6至18小時與多元胺反應。儲存時分散液穩定，且由該分散液形成之膜具有良好的抗張特性。然而，此分散液仍存在有機溶劑且在實踐中所需之較長固化時間不適用於織物黏結及層壓。

美國專利第5,563,208號描述一種製備基本上無溶劑之水性聚胺基甲酸酯分散液之丙酮方法，其包含具有封端異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物

及在60至400之分子量範圍內的多元胺，封端異氰酸酯基對一級及/或二級胺基之莫耳比係1:0.9至1:1.5。此分散液在室溫下儲存時穩定且在塗層中產生耐熱黏合劑。其需要長固化時間(多達30分鐘)，此仍不適用於織物黏結及黏著。此外，丙酮方法需要額外蒸餾步驟以自分散液移除丙酮，此使得此方法不太經濟。

美國專利第6,586,523號描述一種用於製備用於上漿劑之自交聯聚胺基甲酸酯分散液之丙酮方法，其包含預聚物與部分封端且部分延長之異氰酸酯基，及具有32至500分子量、具有一級或二級胺基及/或羥基之過量多官能化合物。此分散液組合物在一定程度上降低固化時間，但因為需要額外蒸餾步驟來移除丙酮，因此仍具有缺陷。

美國專利第6,555,613號描述一種反應性聚胺基甲酸酯之無溶劑水性分散液，該反應性聚胺基甲酸酯之數目平均分子量(Mn)係800至14,000，分枝度係0.0至3.0 mol/kg，且異氰酸酯官能度係2.0至6.0/莫耳。聚胺基甲酸酯由以下製得：聚酯多元醇、聚異氰酸酯及聚異氰酸酯加合物，在中和後低分子量多元醇及陰離子形成單元併入於聚合物鏈中，且封端異氰酸酯基能夠進一步反應而用於交聯。此類分散液之結果係硬、光滑及具彈性之塗佈材料，但此類塗佈材料不具有黏著劑用於拉伸織物所需之彈性特徵及拉伸/恢復特性。

聚合物組合物，諸如包含完全形成之具有封端異氰酸酯端基之聚胺基甲酸酯脲的聚胺基甲酸酯脲膜及膠帶揭示於美國專利第7,240,371號中。此等組合物由包含至少一種聚醚或聚酯多元醇、MDI異構體與二元醇之混合物之預聚物的無溶劑系統製備。

美國專利第9,346,932號揭示水性聚胺基甲酸酯分散液，其以包含至

少一種聚醚、聚酯或聚碳酸酯多元醇、MDI異構體與二元醇之混合物之預聚物之無溶劑系統形式提供；及由其形成之三維成型物。

Carmen, C.等人在專利EP 2280619B1中揭示一種方法，其在衣服邊緣上添加聚合物組合物以形成衣服邊緣帶且在諸如胸罩之衣服上添加膜以形成層壓織物，且已出版之美國專利申請公開案第2009/0181599A1號揭示具有多個分層結構之織物層壓物或織物帶，該等多個分層結構包括已附著或黏結在一起的至少一個織物層及至少一個聚合物層。

聚合物組合物之其他實例係聚胺基甲酸酯膠帶，諸如可商購自Bemis之彼等者，及可形成為膜之聚烯烴樹脂，諸如可以商標名VISTAMAXX商購自ExxonMobil之彼等者。此等膜可在熱施加下與織物黏結。

【發明內容】

本發明之一態樣係關於一種用於水性聚胺基甲酸酯分散液中之預聚物。預聚物包含二醇(glycol)、脂族二異氰酸酯及二元醇(diols)。在一個實施例中，預聚物進一步包含1-己醇。脂族二異氰酸酯中之異氰酸酯基與二醇及二元醇中之羥基的比率係約1.30至約2.20或約1.30至約2.00。羧酸基之以毫當量/公斤預聚物(Meq酸/kg CG)為單位之濃度範圍係約140至約250或約150至約220。

本發明之另一態樣係關於一種包含預聚物之水性聚胺基甲酸酯分散液，該預聚物包含二醇、脂族二異氰酸酯及二元醇及視情況選用之1-己醇。水性聚胺基甲酸酯分散液可進一步包含水、中和劑、界面活性劑、消泡劑、抗氧化劑及/或增稠劑。中和劑可為三乙胺(TEA)及/或2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇(DMAMP)。

本發明亦係關於衍生自此等水性聚胺基甲酸酯分散液之成型物，例

如膜，其具有改良之抗變色(因氧化引起)性及改良之抗張特性，例如抗拉強度、負載及卸載力以及拉伸及恢復。成型物可在需要改良拉伸或張力之區域中施覆至基材。

本發明之又一態樣係關於一種用於製造成型物之方法，該方法包含將水性聚胺基甲酸酯分散液施覆至基材且將水性聚胺基甲酸酯分散液固化至基材。

【圖式簡單說明】

圖1係描繪熱曝露後六個膜樣品之膜保白性之柱狀圖。

圖2係描繪UV曝露後六個膜樣品之膜保白性之柱狀圖。

圖3係描繪NO₂曝露後六個膜樣品之膜保白性之柱狀圖。

【實施方式】

屬於本發明內之水性聚胺基甲酸酯分散液由亦在本文中揭示之特定胺基甲酸酯預聚物提供。水性聚胺基甲酸酯分散液及預聚物不含有機溶劑或共溶劑、烷基乙氧基化物或有機錫催化劑。亦揭示藉由將水性聚胺基甲酸酯分散液施覆至包括紡織物之基材製造之成型物，包括膜。分散液可藉由壓染(padding)、塗佈、印刷、黏結、層壓或其他處理方法施覆且隨後經約1至約5分鐘之滯留時間固化(或乾燥)。乾燥後，此類物品除了其他益處以外展現高的拉伸及恢復，改良之耐氯性及改良之保白性。

如本文所使用，術語「分散液」係指分散相由細粉狀顆粒組成且連續相可為液體、固體或氣體之系統。

如本文所使用，術語「水性聚胺基甲酸酯分散液」係指一種組合物，其含有已分散於水性介質(諸如水，包括去離子水)中之至少一聚胺基甲酸酯或聚胺基甲酸酯脲聚合物或預聚物(諸如本文所描述之聚胺基甲酸

酯預聚物)。

如本文所使用，乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液係已藉由任何適合之方法經歷固化或乾燥之水性聚胺基甲酸酯分散液。乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液可呈成型物(例如膜)形式。

如本文所使用，除非另有指示，否則術語「溶劑」係指非水性介質，其中非水性介質包括有機溶劑，包括揮發性有機溶劑(諸如丙酮)及在某種程度上較少揮發性有機溶劑(諸如MEK或NMP)。

如本文所使用，術語「基本上無溶劑的」或「基本上無溶劑系統」係指大多數組合物或分散組分尚未溶解或分散於溶劑中之組合物或分散液。

如本文所使用，術語「成型物」可指許多物件中之一者，包括例如膜、膠帶、點、網狀物、條帶、珠粒及發泡體。在一實施例中，成型物係膜。膜可描述任何形狀之薄片材料且可為一或多個具有一長度及寬度之乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液之層，其可或可不需要施覆至基材用於支撐。膜可為連續或非連續的、成型的或自由形成的(free-formed)。在一實施例中，膜可為實質上二維的及/或相對平坦的。膠帶可描述呈窄條帶形式之膜。膜可呈膠帶形式。如本文所使用，術語「成型物」係包含含有本文所描述之聚胺基甲酸酯預聚物之水性聚胺基甲酸酯分散液的層，其可經乾燥，可施覆至基材或剝離型紙，其可用於黏著及/或用於形成硬質或彈性物品。

物品係形成之基材或紡織物。物品可為衣服。物品較佳包含乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液，物品可呈成型物及基材(例如紡織物)形式，可或可不具有至少一種彈性特性，此部分地係由於施覆如本文所描述之水性

聚胺基甲酸酯分散液或成型物。物品可呈任何適合之組態，諸如一維、二維及/或三維組態。

如本文所使用，術語「窄條帶」係指具有一長度及一寬度之形狀，其中長度係寬度的至少兩倍。長度可變化且視其所施覆之衣服之尺寸而定。

如本文所使用，術語「紡織物」係指針織、編織或非編織材料。針織物可為平坦針織、環形針織、經紗針織、窄彈性帶(narrow elastic)及/或花邊。編織物可具有任何構造，例如棉緞、斜紋、平面編織、牛津布編織、籃式編織及/或窄彈性帶。非編織材料可為熔噴、紡黏、基於梳理纖維之短纖維網及其類似者。

如本文所使用，術語「基材」係指可施覆成型物或水性聚胺基甲酸酯分散液之任何材料。基材可為實質上一維的，如呈纖維形式；二維的，如呈平面薄片形式；或可為三維物品或波紋薄片。舉例而言，平面薄片可包含紡織物、紙張、植絨物及/或網狀物。舉例而言，三維物品可包含皮革及/或發泡體。其他基材可包含木材、紙張、塑膠、金屬及複合材料，諸如混凝土、瀝青、體育館用地板(gymnasium flooring)及塑膠晶片。

如本文所使用，術語「硬紗」係指實質上非彈性之紗線。

如本文所使用，術語「模製」物品涉及一種藉由其物品或成型物之形狀回應於熱及/或壓力之施加而改變的方法。

如本文所使用，術語「衍生自」係指自另一目標形成一種物質。舉例而言，成型物可衍生自乾燥的水性分散液。

如本文所使用，術語「模數」亦稱為彈性模數，係織物硬度之量度。

用於本發明之水性聚胺基甲酸酯分散液中之預聚物包含二醇、脂族二異氰酸酯及二元醇。

作為起始物質適用於製備本文所揭示之預聚物之二醇組分包括聚碳酸酯及聚酯、聚碳酸酯二醇(polycarbonate glycol)、聚醚二醇及聚酯二醇。

可使用之聚醚二醇之實例包括(但不限於)具有兩個或多於兩個羥基，來自環氧乙烷、環氧丙烷、三亞甲基氧化物、四氫呋喃及3-甲基四氫呋喃之開環聚合及/或共聚，或來自以下者之縮聚的彼等二醇：多元醇，較佳二元醇或二元醇混合物，各分子中具有少於12個碳原子，諸如乙二醇(ethylene glycol)、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇及1,12-十二烷二醇。線性雙官能聚醚多元醇係較佳的，且在一實施例中使用分子量為約1,700至約2,100之聚(四亞甲基醚)二醇，諸如官能度係2之Terathane® 1800(Invista)。

可使用之聚酯二醇之實例包括具有兩個或多於兩個羥基，藉由脂族聚羧酸與各分子中具有不多於12個碳原子之低分子量多元醇或其混合物之縮聚產生的彼等酯二醇。適合聚羧酸之實例係丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二羧酸及十二烷二羧酸。用於製備聚酯多元醇之適合多元醇之實例係乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇及1,12-十二烷二醇。在一實施例中使用熔融溫度係約5°C至約50°C之線性雙官能聚酯多元醇。

可使用之聚碳酸酯二醇之實例包括具有兩個或多於兩個羥基，藉由

光氣、氯甲酸酯、碳酸二烷基酯或碳酸二烯丙酯與各分子中具有不多於12個碳原子之低分子量脂族多元醇或其混合物之縮聚產生的彼等碳酸酯二醇。用於製備聚碳酸酯多元醇之適合多元醇之實例係二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇及1,12-十二烷二醇。在一實施例中使用熔融溫度係約5°C至約50°C之線性雙官能聚碳酸酯多元醇。

在一實施例中，預聚物含有以預聚物之總重量計，至少約60%、至少約65%或至少約70%之二醇。在另一實施例中，預聚物含有以預聚物之總重量計，約60%至約85%、約65%至約80%、約68%至約78%或約70%至約77%之二醇。

任何脂族二異氰酸酯可用於本發明中。在一實施例中，異氰酸酯係二環己基甲烷二異氰酸酯，較佳包括其異構體之混合物。適合異氰酸酯組分之一實例係二環己基甲烷二異氰酸酯或4,4'-亞甲基雙(異氰酸環己酯) (「PICM」)，諸如Vestanate® H12MD1 (Evonik)或Desmodur® W (Covestro)。

在一實施例中，預聚物含有以預聚物之總重量計，至少約10%、至少約20%、至少約22%或至少約24%之異氰酸酯。在另一實施例中，預聚物含有以預聚物之總重量計，約15%至約35%、約13%至約32%、約20%至約30%或約22%至約27%之異氰酸酯。

作為其他起始物質適用於製備本文所揭示之預聚物之二元醇包括至少一種具有兩個能夠與異氰酸酯反應之羥基及至少一個能夠在中和後形成鹽且不能與異氰酸酯反應之羧酸基之二元醇。具有羧酸基之二元醇之實例

包括(但不限於)2,2-二羥甲基丙酸(諸如來自GEO Specialty Chemicals之DMPA[®]及來自Perstorp之雙MPA)、2,2-二羥甲基丁酸、2,2-二羥甲基戊酸及DMPA引發之己內酯，諸如CAPA[™] HC 1060 (Solvay)。在一實施例中，二元醇係DMPA。

在一實施例中，預聚物可含有以預聚物之總重量計，至少約1%或至少約2.2%或至少約2.4%之二元醇。在另一實施例中，預聚物含有以預聚物之總重量計，約1.5%至約3.5%、約2.0%至約3.0%、約2.2%至約2.8%或約2.4%至約2.5%之二元醇。

預聚物可含有以預聚物之總重量計，至少約60%二醇、至少約10%異氰酸酯及至少約1%二元醇。預聚物可含有以預聚物之總重量計，至少約70%二醇、至少約20%異氰酸酯及至少約2.2%二元醇。預聚物可含有以預聚物之總重量計，約60%至約80%二醇、約15%至約35%異氰酸酯及約1.5%至約3.5%二元醇。

在一實施例中，預聚物進一步包含單官能醇，諸如(但不限於)甲醇、乙醇、丙醇、丁醇及1-己醇。預聚物可含有以預聚物之總重量計，小於約1%、小於約0.6%或小於約0.5%之單官能醇。在另一實施例中，預聚物含有以預聚物之總重量計，約0.20%至約0.70%、約0.25%至約0.60%、約0.31%至約0.55%或約0.31%至約0.51%之單官能醇。

在一實施例中，預聚物進一步包含1-己醇。預聚物可含有以預聚物之總重量計，小於約1%、小於約0.6%或小於約0.5%之1-己醇。在另一實施例中，預聚物含有以預聚物之總重量計，約0.20%至約0.70%、約0.25%至約0.60%、約0.31%至約0.55%或約0.31%至約0.51%之1-己醇。

當預聚物含有1-己醇時，其可包含以預聚物之總重量計，至少約60%

二醇、至少約10%異氰酸酯、至少約1%二元醇及小於約1% 1-己醇。在另一實施例中，預聚物包含以預聚物之總重量計，至少約70%二醇、至少約20%異氰酸酯、至少約2.2%二元醇及小於約0.6% 1-己醇。預聚物可含有以預聚物之總重量計，約60%至約80%二醇、約15%至約35%異氰酸酯、約1.5%至約3.5%二元醇及約0.20%至約0.70% 1-己醇。

預聚物可經調配以具有約1.30至約2.20、約1.30至約2.00、約1.40至約1.90或約1.50至約1.85之異氰酸酯基與羥基之莫耳比，NCO/OH比率。NCO基團來自異氰酸酯且OH基團來自二醇及二元醇。經發現若NCO/OH比率太低，則預聚物黏度將過高而不能分散。另外，對於本文所揭示之乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液之膜，低NCO/OH比率產生低恢復能力。另一方面，過高之NCO/OH比率使得膜喪失彈性或拉伸伸長。

威信在預聚物中添加一元醇降低了黏度，因為其限制分子量生長。為使得預聚物可分散，較低黏度係較佳的。在一實施例中，黏度低於約3000泊(在40°C下)，較佳低於約2500泊(在40°C下)且更佳低於約2000泊(在40°C下)。黏度可在約3000至約500泊(在40°C下)、約2500至約600泊(在40°C下)或約2000至約700泊(在40°C下)之間。

預聚物可經調配以具有特定Meq酸/kg CG，其中Meq係每kg預聚物或封端二醇(CG)特定官能基(此處為羧酸)之毫當量。羧酸基來自二元醇，諸如DMPA，其具有兩個能夠與二異氰酸酯反應之羥基且具有一個不能與二異氰酸酯反應之羧酸基。預聚物可經調配以具有約140至約250、約150至約230、約150至約220、約155至約220、約170至約190或約185之以毫當量/公斤預聚物為單位之羧酸基的濃度範圍。

重要地，預聚物中酸之量對預聚物之黏度及由預聚物製得之水性分

散液的穩定性有幫助。舉例而言，若酸濃度過高，意謂二元醇濃度將較高，則所形成之預聚物將具有高黏度且因此將不適當地分散於水中來形成具有小粒度之均一分散液。若酸濃度太低，則中和後其將不提供足夠的親水性位點，且由預聚物製得之水性分散液將不穩定。

在一實施例中，預聚物可經調配以具有約1.30至約2.00或約1.40至約1.90之NCO/OH比率，及約150至約220毫當量/公斤預聚物、約155至約220毫當量/公斤預聚物或約180至約190毫當量/公斤預聚物之酸濃度範圍。發現由此等預聚物製得之水性分散液具有良好的可加工性及穩定性，且自由此等預聚物製得之水性分散液鑄造之膜具有良好的保白性及彈性。

預聚物可藉由在一個步驟中將二醇、異氰酸酯及二元醇混合在一起，且藉由在約50℃至約100℃之溫度下反應足夠長的時間直至所有羥基基本上經消耗且獲得異氰酸酯基之所要%NCO來製備。或者，此預聚物可藉由在約55℃下將熔融二醇饋入反應器中，隨後在攪拌及循環下添加DMPA固體粉末直至二元醇固體粒子分散且溶解於二醇中來製得。隨後在連續攪拌下將熔融異氰酸酯饋入反應器中，且仍在連續攪拌下使封端反應在約90℃下發生約240分鐘。視情況，諸如K-KAT® XK-640 (King Industries Specialty Chemicals)之無錫催化劑可用以加快預聚物形成。隨後對形成的黏稠預聚物進行取樣以藉由經由滴定方法量測預聚物之異氰酸酯基之重量百分比(%NCO)來確定反應程度。假設二醇MW處於1800，反應完成後%NCO之理論值係2.97。若所測定之%NCO值高於理論值，則反應應繼續直至達至理論值或%NCO數變恆定。在確定反應完成後，將預聚物溫度維持在85℃與90℃之間。顯著地，預聚物基本上無溶劑且不含烷基乙氧基化物或有機錫催化劑。較佳地，製備預聚物之反應在無濕氣、氮

氣覆蓋之氛圍下進行以避免副反應。

本發明之預聚物可用以製造水性聚胺基甲酸酯分散液。水性聚胺基甲酸酯分散液可含有以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約30%至約55%或約35%至約48%預聚物。

預聚物可以使得水性聚胺基甲酸酯分散液含有以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，至少約25%或至少約30%二醇、至少約5%或至少約10%異氰酸酯及至少約1%二元醇的量添加。在另一實施例中，預聚物可以使得水性聚胺基甲酸酯分散液含有以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約25%至約35%二醇、約5%至約15%異氰酸酯及約0.5%至約1.5%二元醇的量添加。在另一實施例中，預聚物可以使得水性聚胺基甲酸酯分散液含有以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約30%二醇、約10%異氰酸酯及約1%二元醇的量添加。

水性聚胺基甲酸酯分散液可進一步含有水、中和劑、界面活性劑、消泡劑、抗氧化劑及增稠劑中之一或多者。水性聚胺基甲酸酯分散液可含有水、中和劑、界面活性劑、消泡劑、抗氧化劑及增稠劑。

在一實施例中，沿聚合物鏈含有羧酸基之預聚物可使用高速分散器分散於去離子水介質中，該去離子水介質包含：至少一種中和劑以與酸形成離子鹽；至少一種表面活性劑(離子及/或非離子分散劑或界面活性劑)；及視情況選用之至少一種二胺增鏈組分。或者，中和劑可在分散於水介質中之前與預聚物混合。可在預聚物分散之前、期間或之後向水介質中添加至少一種防沫劑及/或消泡劑及至少一種流變改質劑。

水性聚胺基甲酸酯分散液可含有以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，至少約50%水、至少約1%界面活性劑、至少約1%增稠劑、小於約

1%中和劑、小於約1%抗氧化劑及小於約1%消泡劑。

水可按以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約40%至約60%或約50%存在。

用於此等分散液中之中和劑必須能夠將酸基轉化成鹽基。實例包括(但不限於)三級胺(諸如三乙胺(TEA)、N,N-二乙基甲胺、N-甲基嗎啉、N,N-二異丙基乙胺、2-二甲基胺基-2-甲基1-丙醇(DMAMP)及三乙醇胺)及鹼金屬氫氧化物(諸如氫氧化鋰、氫氧化鈉及氫氧化鉀)。一級胺及/或二級胺亦可用作酸基之中和劑。中和度一般在酸基的約60%至約140%之間，例如約80%至約120%範圍內。中和劑可按以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約0.5%至約0.9%存在。

中和劑可包含TEA或可包含TEA及第二中和劑。中和劑可包含TEA及DMAMP。

中和劑可包含DMAMP。水性聚胺基甲酸酯分散液可包含以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約0.2%至約2.0%或約0.5%至約1.5%之DMAMP。本文所揭示之水性聚胺基甲酸酯分散液可不含TEA。如本文所使用，「不含」意謂存在以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，小於約0.01%之TEA，且較佳0.00% TEA。在一實施例中，水性聚胺基甲酸酯分散液含有以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，小於約0.1% TEA。

中和劑可包含DMAMP及第二中和劑，其中第二中和劑不為TEA。第二中和劑可為(但不限於)三級胺(不為TEA，諸如N,N-二乙基甲胺、N-甲基嗎啉、N,N-二異丙基乙胺、2-二甲基胺基-2-甲基1-丙醇及三乙醇胺)、鹼金屬氫氧化物(諸如氫氧化鋰、氫氧化鈉及氫氧化鉀)、一級胺、二級胺或其任何組合。存在時，水性聚胺基甲酸酯分散液可包含以水性聚

胺基甲酸酯分散液之總重量計，約0.3%至約2.0%之DMAMP及0.1%至約1.0%之第二中和劑。水性聚胺基甲酸酯分散液可包含以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約0.5%至約1.2%之DMAMP及約0.2%至約0.8%之第二中和劑，以便將中和度保持在60%至140%之間。

水可充當預聚物之增鏈劑。視情況，諸如乙二胺(EDA)之二胺可用作輔助增鏈劑(coextender)。

界面活性劑之實例包括(但不限於)陰離子、陽離子或非離子分散劑或界面活性劑，諸如烷基二苯基氧二磺酸鹽、十二烷基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉、乙氧基化壬基酚及月桂基溴吡錠。界面活性劑可按以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約1.0%至約5.0%、約1.0%至約2.0%或約1.0%至約1.5%存在。

適合消泡劑之實例包括(但不限於)礦物油及/或聚矽氧油，諸如BYK 012及Additive 65 (來自Dow Corning之聚矽氧添加劑)，及Surfynol™ DF 110L (來自Air Products & Chemicals之高分子量炔系二醇非離子界面活性劑)。消泡劑可按以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約0.1%至約1.0%、約0.1%至約0.5%或約0.1%至約0.3%存在。

適合增稠劑之實例包括(但不限於)諸如Munzing之Tafigel PUR 61之聚胺基甲酸酯、疏水改質之乙氧基化胺基甲酸酯(HEUR)、疏水改質之鹼性可溶脹乳液(HASE)及疏水改質之羥基-乙基纖維素(HMHEC)。增稠劑可按以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計約1.0%至約5.0%、約1.0%至約2.0%或約1.0%至約1.5%存在。

抗氧化劑之實例包括(但不限於)受阻酚，諸如Irganox 245 (BASF)或Cyanox 1790 (Cytec)。抗氧化劑可按以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重

量計，約0.3%至約1.0%、約0.5%至約1.0%或約0.5%至約0.8%存在。

另外，包括乙二胺及類似物質之二胺可用作二胺增鏈劑來替代水。適合二胺增鏈劑之實例包括：1,2-乙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,12-十二烷二胺、1,2-丙二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,2-環己二胺、1,4-環己二胺、4,4'-亞甲基-雙(環己胺)、異佛爾酮二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、間四甲基二甲苯二胺及分子量小於500之Jeffamine® (Texaco)。

可視情況包括於水性聚胺基甲酸酯分散液或預聚物中之其他添加劑包括：抗氧化劑、UV穩定劑、聚矽氧、礦物油、著色劑、顏料、退光劑、交聯劑、相變材料(例如Outlast®，其可商購自Outlast Technologies, Boulder, Colorado)、抗微生物劑、礦物(例如銅)、微囊封健康添加劑(例如真蘆薈(aloe vera)、維生素E膠、海帶、菸鹼、咖啡鹼、香味劑或香料)、奈米粒子(例如矽石或碳)、碳酸鈣、阻燃劑、抗黏劑、耐氯降解性添加劑、維生素、藥品、芳香劑、導電添加劑及/或染料輔助劑(例如Methacrol®，其可商購自 E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware)。可添加至預聚物或水性分散液中之其他添加劑包含黏著促進劑、耐久性改良劑、模數調節劑、變形加工劑(texturing agent)、增黏劑、抗靜電劑、防縮孔劑、防蠕變劑(anti-crawling agent)、光學增亮劑、聚結劑、導電添加劑、發光添加劑、流平劑、凍融穩定劑、潤滑劑、有機及無機填充劑、防腐劑、調質劑、熱變色添加劑、驅蟲劑及濕潤劑，及已知由一般技術者使用以實現所要益處及特性之其他添加劑。

在一實施例中，可向水性聚胺基甲酸酯分散液中添加退光劑，諸如二氧化鈦。可添加賦予所要特性之此項技術中已知之任何所要量。舉例而言，可添加以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約0.2%至約10%之退

光劑。

製程允許時，可在預聚物分散之前、期間或之後向水性聚胺基甲酸酯分散液中添加此類視情況選用之添加劑。在任何時間均不向水性分散液中添加有機溶劑。

在一實施例中，分散液可藉由使用轉子/定子高速分散器添加預聚物來製備。將如上文製得之預聚物直接轉移於分散器頭中且在高剪切力下分散於較佳含有至少一界面活性劑、中和劑、抗氧化劑及泡沫控制劑之去離子水中。需要比分散液配方所需略微更多的預聚物以補償輸送管及反應器中之損失。在完成預聚物之添加後，可添加增稠劑。

預期落入本發明範疇內之水性聚胺基甲酸酯分散液應具有約10重量%至約50重量%、約30重量%至約50重量%、約30重量%至約45重量%或約35重量%至約46重量%之固體含量。落入本發明範疇內之水性聚胺基甲酸酯分散液之黏度可在約10厘泊至約100,000厘泊範圍內變化，此視加工及施覆要求而定。舉例而言，在一個實施例中，黏度係在約500厘泊至約30,000厘泊範圍內。黏度可藉由使用適量(諸如以水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約0至約5.0 wt%)之增稠劑而變化。

本文所揭示之水性聚胺基甲酸酯分散液具有優於其他分散液、尤其含有芳族異氰酸酯而非脂族異氰酸酯之分散液之製造優勢。此主要歸因於脂族異氰酸酯相較於芳族異氰酸酯之反應性。當預聚物分散於水中時，用於本文所揭示之水性聚胺基甲酸酯分散液中之脂族異氰酸酯反應得非常慢，其允許黏稠預聚物有足夠時間斷裂成較精細液滴。因此，分散液具有可藉由在線過濾系統容易過濾之較小且較均一之粒子。當取而代之使用芳族異氰酸酯時，分散液在水中快速反應，且可使得預聚物液滴在斷裂成小

粒子之前固化。此在分散液中留下大量粗粒，其需要離線過濾，降低了產率及生產率。

已發現在乾燥後，本發明之乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液可形成具有高的拉伸及恢復之連續彈性膜。在膜及織物係多孔材料之條件下，應認識到，膜或分散液可部分或完全地浸漬成型物之織物。舉例而言，乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液可形成與周圍層部分分離或可完全轉移至一或多個周圍層以形成無可區分之分離膜層的整合物之層。

此外，水性聚胺基甲酸酯分散液抗黃化性且抗水解性。特定言之，已發現相較於由此項技術中已知之其他分散液(諸如含有芳族異氰酸酯之分散液)製得之其他膜或物品，本發明之水性聚胺基甲酸酯分散液及由其製得之成型物具有改良之保白性(亦稱作改良之抗氧化變色性(或抗黃化性))。此對於消費者貨物特別重要，因為衣服及消費者貨物黃化或變色特別令人不快。

CIE白度指數值係由法國國際照明委員會(International Commission on Illumination，亦縮寫為CIE)使用代表戶外日光之D65照明研發之白度量測標準。保白性係藉由CIE白度指數值隨時間推移之變化量測的處理或曝露後抗顏色變化之量測值。因此，織物之改良之保白性意謂其具有較大抗顏色變化性。如本文所使用，除非另外規定，否則CIE白度指數值(絕對值)係理解為無影響顏色之添加劑(諸如顏料、著色劑、增亮劑、染料或其類似物)之樣品之CIE白度指數值。一般熟習此項技術者應理解，此類添加劑可添加至水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物中，此將改變CIE白度指數之絕對值。

塗佈在Mylar®聚酯薄片基材上且由本文所揭示之水性聚胺基甲酸酯

分散液形成之成型物(例如膜)可具有約50至約60之CIE白度指數值。熱曝露(在熱室中曝露於195℃下之熱空氣五分鐘)後，膜可具有約30至約40之CIE白度指數值。CIE白度指數值減小小於約20個指數點，以另外的方式理解為白度減小約30%至約40%。UV曝露(使用例如模擬曝露於日光(包括UV)之氙弧燈)8小時後，膜可具有約50至約60之CIE。UV曝露後CIE白度指數值不減小，亦即減小小於約2%或約0%。曝露於NO₂ (24小時)後，膜可具有約48至約58之CIE白度指數值，且CIE白度指數值減小約0至3個指數點。CIE白度值減小小於約5%，或約0%至約4%。

另外，優於由其他分散液製得之膜，由本文所揭示之乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液形成之膜具有改良之抗張特性。膜可具有大於約0.14公克/丹尼爾(denier)或大於約0.15公克/丹尼爾之抗張強度(當膜在第六次循環拉伸時)。膜可具有約0.14公克/丹尼爾至約0.24公克/丹尼爾或約0.15公克/丹尼爾至約0.22公克/丹尼爾之抗張強度。發現當預聚物或水性聚胺基甲酸酯分散液之NCO/OH比率在約1.50與約1.90之間時較高抗張強度係可能的，其中聚合物數目平均分子量大於10,000。低於約1.5之NCO/OH比率產生具有較小或不足功率(拉伸/恢復)之膜，且高於約1.9之NCO/OH比率產生脆性且具有降低伸長率(ELO)之膜。

在一實施例中，由具有約1.50至約1.90之NCO/OH比率之乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液形成之膜可具有約0.14公克/丹尼爾至約0.24公克/丹尼爾或約0.15公克/丹尼爾至約0.22公克/丹尼爾之抗張強度。水性聚胺基甲酸酯分散液亦可具有約150至約220、約155至約220或約180至約190毫當量羧酸/公斤預聚物。

因此，所揭示之水性聚胺基甲酸酯分散液適用於製造成型物。水性

聚胺基甲酸酯分散液可藉由各種處理方法施覆至基材，該等處理方法包括(但不限於)壓染、塗佈、印刷、黏結或層壓。施覆後，將水性聚胺基甲酸酯分散液固化(或以其他方式乾燥)至基材。固化可包含將已施覆至基材之水性聚胺基甲酸酯分散液加熱至約150°C至約170°C，維持約30秒至約5分鐘。

水性聚胺基甲酸酯分散液可單獨使用或與不同聚合物之其他水性分散液一起使用。此外，水性聚胺基甲酸酯分散液可與包括(例如)聚碳二亞胺及聚異氰酸酯之經選擇交聯劑交聯。

水性聚胺基甲酸酯分散液可在施覆至基材之前稀釋至所要固體含量。施覆水性聚胺基甲酸酯分散液之基材可為紡織物或非編織材料。

水性聚胺基甲酸酯分散液可直接施覆至基材及/或乾燥為膜、膠帶或呈各種經選擇圖案，諸如(但不限於)點、諸如三角形、圓形及矩形之形狀、Z形及/或線，此視何處需要拉伸及恢復而定。當以Z字形形式或以非平行或非連續線形式施覆時，有可能操控彈性模數變化之方向性或強度(或兩者)。額外益處包括改良之視覺設計美感(因經施覆圖案之形狀以及添加著色劑、反射劑(reflective)或其他添加劑之能力之緣故)及操控織物懸垂性及手感之能力。舉例而言，雖然固體連續面版可產生最大的模數增加，但當處理時可能感覺堅硬或像紙一樣或嘈雜。使用間斷、非連續或斷裂之圖案除改變模數以外可減輕堅硬及像紙一樣的感覺。

另一實施例係一種製造成型物之方法，該方法包含將本文所揭示之水性聚胺基甲酸酯分散液施覆至基材。水性聚胺基甲酸酯分散液可藉由壓染、塗佈、印刷、黏結、噴塗或層壓施覆至基材。水性聚胺基甲酸酯分散液可經施覆及乾燥以在需要拉伸及恢復之基材之所有或一部分上製備膜、

膠帶，或點、形狀、Z形或線之經選擇圖案。該方法可進一步包含在將水性聚胺基甲酸酯分散液施覆至基材或將水性聚胺基甲酸酯分散液固化至基材之前稀釋水性聚胺基甲酸酯分散液。

因此，水性聚胺基甲酸酯分散液及其施覆方法特別適用於製造整體或部分地需要拉伸及恢復之物品。此等物品可提供身體塑形及支撐之附加作用，同時提供舒適性。物品可為衣服。

可使用落入本發明範疇內之分散液及方法製造之衣服的實例包括(但不限於)：拋棄式內衣、胸罩、比基式內褲、女內衣、泳衣、塑形衣、女用寢居外套、針織襪、睡衣、圍裙、潛水服、領帶、醫院工作服(scrub)、太空衣、制服、帽子、束襪帶、防汗襯圈、腰帶、運動服、外套、雨衣、寒冷天氣夾克、褲類(包括粗斜紋牛仔褲)、襯衫料、連衣裙、女襯衫、男士及女士上衣、毛衣、緊身衣、背心、繫口短褲、短襪、不過膝襪、連衣裙、女襯衫、圍裙、塔士多(tuxedo)、比斯特(bisht)、阿拉伯罩袍、頭巾、吉爾巴布(jilbab)、薩博(thoub)、布爾卡(burka)、披肩、服裝、潛水衣、短褶裙、和服、針織衫、手術服、防護衣、莎麗(sari)、沙籠(sarong)、裙套、鞋罩、女仕及踝長外衣、套裝、緊身衣、寬外袍、緊身褲、毛巾、制服、面紗、潛水服、醫用壓縮服、繃帶、套裝襯布、褲腰、及其中之所有組件。在某些實施例中，衣服係胸罩、比基尼內衣、泳衣(男性或女性)、塑形衣或運動服(包括裹腿褲、運動型胸罩、短褲及上衣)。

水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物可以預定形狀施覆及/或施覆至衣服之經選擇區域。或者，水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物可施覆於整個衣服中。根據以下之揭示內容，水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物可施覆

至衣服之接縫或支撐區：2009年1月15日申請之標題為Garment With Altered Stress Profile之美國專利申請案第12/354,030號；2016年5月23日申請之標題為Garment With Altered Stress Profile之美國專利申請案第15/161,749號；及與此一起在同一天(2017年4月25日)申請之標題為Garment Incorporating Aqueous Polyurethane Dispersions Having Altered Stress Profile之美國申請案第15/496,432號，其均以全文引用之方式併入本文中。

當與不併有水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物之相同類型的習知衣服相比時，在施覆水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物後，衣服可展現改良之水分傳輸、舒適性及較輕的重量及感覺(例如當消除嵌料中之縫合時)。另外，不同於具有額外接縫、於其中縫合或黏結之嵌料及/或材料層以產生改良之容納的一些習知衣服，本發明之水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物可直接施覆至衣服之織物或材料以產生容納，藉此消除對額外接縫、嵌料及材料之需求。

在胸罩或比基尼內衣(無鋼圈之胸罩)中，可將水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物施覆應用於罩杯底部用於提供支撐及舒適性、施覆應用於中央部分以提供適中性、施覆應用於側部以供塑型，或其任何組合。

在一實施例中，可將水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物施覆至泳衣、運動服或塑形衣之上圍、腹部、大腿、臀部或其任何組合。在另一實施例中，可將水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物施覆至運動服或塑形衣之小腿、手臂、胸部、上圍、腹部、大腿、臀部或其任何組合。已發現施覆經選擇性置放施覆及施覆於衣服上之少量水性聚胺基甲酸酯分散液會對人體之已施覆該水性聚胺基甲酸酯分散液之彼等區域產生顯著的影響及結果

(例如就形狀、舒適性及/或支撐而言)。

當將水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物施覆至泳衣時，泳衣展現改良之耐氯性。出人意料地，在不併有此項技術中已知可改良耐氯性之添加劑的情況下實現泳衣之改良之耐氯性，該等添加劑諸如礦物添加劑，其係碳酸鈣鎂礦與水菱鎂礦之混合物，如揭示於以全文引用之方式併入本文中之美國專利第5,626,960號中。不受限於理論，咸信改良之耐氯性係由於本發明膜緩慢分解且磨損而得以實現。另外，在曝露於氯化環境後，已施覆有水性聚胺基甲酸酯分散液或成型物之衣服之模數(或因經施覆分散液之彈性特性所致的織物回縮力)保持實質上恆定，甚至在氯化環境中約30、約40、約60、約100、約180或約200小時後亦如此。氯化環境可具有約7.5之pH、約3.5 ppm之氯濃度及約25°C之溫度。實質上恆定意謂在第一個十小時至指定時間之最初降低後，織物模數之40%拉伸之百分比變化不降低大於約15%或約10%。雖然拉伸經處理織物所需之力的絕對值(其亦可稱為模數加強或保持)隨時間推移而降低，但其以與下層織物大約相同之速率降低。因此，保持仍然大約恆定。

氯化環境中220小時後，保持(或公克-織物強度之力)出人意料地展示以等於下層織物中之耐氯性受保護之彈性人造纖維的速率的速率降低。此發生而不管如下事實：水性聚胺基甲酸酯分散液不含有行業已知保護嵌段聚胺基甲酸酯之任何添加劑，諸如彈性人造纖維。當然，一般熟習此項技術者已知耐氯性可藉由添加賦予該特性之已知添加劑以其他方式增強。

應理解，關於改良之耐氯性所論述之泳衣由具有良好品質且在氯化環境中220小時後仍然完整之織物製得。

實例

將根據說明本發明之原理及實踐之以下實例來描述本發明之代表性實施例。本發明範疇決不受限於此等代表性實施例。在此等實例中，使用以下原材料：

表1

成分	化學名稱	CAS #	商品名	供應商
二醇	PTMEG	25190-06-1	Terathane® 1800	INVISTA
異氰酸酯	二環己基甲烷二異氰酸酯	5124-30-1	Vestanate H12MDI	Evonik
DMPA	二羥甲基丙酸	4767-03-7	D-MPA	GEO
中和劑	三乙胺	121-44-8	TEA	BASF
界面活性劑	烷基二苯基氧二磺酸鹽	119345-04-9	Dowfax 2A1	Dow
消泡劑	礦物油、聚矽氧油	混合物	BYK 012	BYK Additives & Instruments
抗氧化劑	受阻酚	36443-68-2	Irganox 245	BASF
增稠劑	聚胺基甲酸酯	混合物	Tafigel PUR 61	Munzing

以下分析方法係用於下文實例中，其中標註：1)滴定方法；2)微波方法；3)布絡克菲爾德黏度(Brookfield Viscosity)，RV Spindle方法#3/10 rpm，在25℃下。

用於測定封端二醇預聚物之異氰酸酯百分比(%NCO)之滴定方法根據 S. Siggia, 「Quantitative Organic Analysis via Functional Group,」 第3版, Wiley & Sons, New York, 第559頁-第561頁 (1963)之方法使用電位滴定來進行。分散液固體濃度係藉由微波固體分析器LABWAVE 9000測定。分散液黏度用布洛克菲爾德黏度計測定。

實例1：無1-己醇之預聚物製備

使用聚四亞甲基醚二醇、諸如PICM (4,4'-亞甲基雙(異氰酸環己

酯)，4,4'-MDI之氫化型式)之脂族二異氰酸酯及含有位阻羧酸基之二元醇來製備聚胺基甲酸酯預聚物。更具體言之，使用以下成分及單位量製備預聚物：

表2

成分	CAS號	單位量
Terathane* 1800	251090-06-1	72.7806
1-己醇	111-27-3	0.0000
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	24.7380
DMPA	4767-03-7	2.4814
預聚物總計		100.0000

在無濕氣、氮氣覆蓋之氛圍下進行製備預聚物之反應以避免副反應。

在此實例中，使用經熱水夾套且配備有攪拌器之30加侖反應器。將此反應器加熱至約55℃之溫度。將預定重量之熔融Terathane® 1800二醇饋入反應器中。隨後，在攪拌及循環下在氮氣覆蓋下向反應器中添加DMPA固體粉末，直至DMPA固體粒子分散且溶解於二醇中。

隨後在連續攪拌下將熔融PICM饋入反應器中，且仍在連續攪拌下使封端反應在90℃下發生240分鐘。隨後對形成的黏稠預聚物進行取樣以藉由經由滴定方法量測預聚物之異氰酸酯基之重量百分比(%NCO)來確定反應程度。假設二醇MW處於1800，反應完成後%NCO之理論值係2.97。若所測定之%NCO值高於理論值，則反應應繼續直至達至理論值或%NCO數變恆定。在確定反應完成後，將預聚物溫度維持在85℃與90℃之間。

實例2：製備具有實例1之預聚物之水性聚胺基甲酸酯分散液

藉由使用轉子/定子高速分散器添加實例1之預聚物來製備水性聚胺基甲酸酯分散液。將如實例1中製得之預聚物直接轉移於分散器頭中且在高

剪切力下分散於含有界面活性劑、中和劑、抗氧化劑及泡沫控制劑之去離子水中。需要比分散液配方所需略微更多的預聚物以補償輸送管及反應器中之損失。

用於製備分散液之成分及水性聚胺基甲酸酯分散液之組成在下文展示於表3中。

表3

成分	CAS號	單位量
Terathane* 1800	251090-06-1	30.1391
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	10.2442
DMPA	4767-03-7	1.0276
1-己醇	111-27-3	0.0000
DI水	7732-18-5	54.8093
Dowfax 2A1	119345-04-9	1.2652
三乙胺	121-44-8	0.7830
Irganox 245	36443-68-2	0.6051
Tafigel PUR 61	混合物	1.0000
BYK 012	混合物	0.1265
其他		0.0000
總計		100.0000

在製備100 kg水性聚胺基甲酸酯分散液之典型批次中，將Dowfax 2A1界面活性劑(1.2652 kg)、抗氧化劑Irganox 245 (0.6051 kg)及泡沫控制劑BYK-012 (0.1265 kg)混合且溶解於去離子水(54.8093 kg)中。在添加預聚物前5分鐘向上文水混合物中添加三乙胺中和劑(0.783 kg)。在高速分散下將維持在85℃與90℃之間的溫度下之預聚物(41.4109 kg)添加於水混合物中。應控制預聚物之添加速率(通常在約1.5 kg/min下或約30分鐘)以形成均一分散液，且分散液之溫度應保持在40℃與45℃之間。在完成預聚物之添加後，繼續混合60分鐘。隨後，添加增稠劑Tafigel PUR 61

(1.00 kg)且使其再混合60分鐘。在容器中低速連續攪拌如此製得之分散液8小時(或隔夜)，以消除泡沫且確保反應已完成。製成的分散液通常含有約42%固體，其中黏度係約4000厘泊且pH在7.0至8.5範圍內。

隨後經由100微米袋濾器過濾分散液以移除大粒子，之後經封裝用於運送。推薦使用內部具有聚乙烯內襯以含有分散液之55加侖金屬鼓用於運送。

如表4中所示確定最終產品規格。

表4

參數	目標	±限值	方法
預聚物%NCO*	3.00	0.10	滴定
分散液固體，%	44.0	2.0	微波
分散液黏度，cps**	4000	1000	RV Spindle #3/10 rpm，在25°C
分散液pH	7.7	0.7	下
分散液可過濾性	穿過不大於100微米之濾袋		

*預聚物分散之前抽樣20至30分鐘。

**分散液增稠後抽樣且量測24小時。

實例3：製備具有1-己醇之預聚物

使用聚四亞甲基醚二醇、1-己醇、諸如PICM (4,4'-亞甲基雙(異氰酸環己酯)，4,4'-MDI之氫化型式)之脂族二異氰酸酯及含有位阻羧酸基之二元醇來製備聚胺基甲酸酯預聚物。表5列舉用以製備預聚物之成分及單位量。

表5

成分	CAS號	單位量
Terathane* 1800	251090-06-1	72.4492
1-己醇	111-27-3	0.4087
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	24.6607
DMPA	4767-03-7	2.4814
預聚物總計1		100.0000

在無濕氣、氮氣覆蓋之氛圍下進行製備預聚物之反應以避免副反應。

在此實例中，使用經熱水夾套且配備有攪拌器之30加侖反應器。將此反應器加熱至約55℃之溫度。將預定重量之熔融Terathane® 1800二醇饋入反應器中。第二次添加1-己醇。隨後，在攪拌及循環下在氮氣覆蓋下向反應器中添加DMPA固體粉末，直至DMPA固體粒子分散且溶解於二醇中。

隨後在連續攪拌下將熔融PICM饋入反應器中，且仍在連續攪拌下使封端反應在90℃下發生240分鐘。隨後對形成的黏稠預聚物進行取樣以藉由經由滴定方法量測預聚物之異氰酸酯基之重量百分比(%NCO)來確定反應程度。假設二醇MW處於1800，反應完成後%NCO之理論值係2.80。若所測定之%NCO值高於理論值，則反應應繼續直至達至理論值或%NCO數變恆定。在確定反應完成後，將預聚物溫度維持在85℃與90℃之間。

實例4：製備具有實例3之預聚物之水性聚胺基甲酸酯分散液

藉由使用轉子/定子高速分散器添加實例3之預聚物來製備水性聚胺基甲酸酯分散液。將如實例3中製得之預聚物直接轉移於分散器頭中且在高剪切力下分散於含有界面活性劑、中和劑、抗氧化劑及泡沫控制劑之去離子水中。需要比分散液配方所需略微更多的預聚物以補償輸送管及反應器中之損失。

表6列舉用於製備水性聚胺基甲酸酯分散液之成分及水性聚胺基甲酸酯分散液之組成。

表6

成分	CAS號	單位量
Terathane* 1800	251090-06-1	30.0000
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	10.2116
DMPA	4767-03-7	1.0275
1-己醇	111-27-3	0.1692
DI水	7732-18-5	54.8083
Dowfax 2A1	119345-04-9	1.2652
三乙胺	121-44-8	0.7866
Irganox 245	36443-68-2	0.6051
Tafigel PUR 61	混合物	1.0000
BYK 012	混合物	0.1265
其他		0.0000

總計 100.0000

在製備此100 kg分散液之典型批次中，將Dowfax 2A1界面活性劑 (1.2652 kg)、抗氧化劑Irganox 245 (0.6051 kg)及泡沫控制劑BYK-012 (0.1265 kg)混合且溶解於去離子水(54.8083 kg)中。在添加預聚物前5分鐘向上文水混合物中添加三乙胺中和劑(0.7866 kg)。在高速分散下將維持在85℃與90℃之間的溫度下之預聚物(41.4083 kg)添加於水混合物中。應控制預聚物之添加速率(通常在約1.5 kg/min下或約30分鐘)以形成均一分散液，且分散液之溫度應保持在40℃與45℃之間。在完成預聚物之添加後，繼續混合60分鐘。隨後，添加增稠劑Tafigel PUR 61 (1.00 kg)且使其再混合60分鐘。在容器中低速連續攪拌如此製得之分散液8小時(或隔夜)，以消除泡沫且確保反應已完成。製成的分散液通常含有約42%固體，其中黏度係約4000厘泊且pH在7.0至8.5範圍內。

隨後經由100微米袋濾器過濾分散液以移除大粒子，之後經封裝用於運送。推薦使用具有通氣帽且內部具有聚乙烯內襯以含有分散液之55加侖金屬鼓用於運送。

如表7中所示確定最終產品規格。

表7

參數	目標	±限值	方法
預聚物%NCO*	2.80	0.10	滴定
分散液固體，%	44.0	2.0	微波
分散液黏度，cps**	4000	1000	RV Spindle #3/10 rpm，在25℃下
分散液pH	7.7	0.7	
分散液可過濾性	穿過不大於100微米之濾袋		

*預聚物分散之前抽樣20至30分鐘

**分散液增稠後抽樣且量測24小時。

實例5：保白性之比較

進行實驗以比較本發明之水性聚胺基甲酸酯分散液與其他分散液之保白性(或「非黃化」)。對於各分散液，藉由用10密耳刀在Mylar薄片上鑄造膜且隨後在氮氣箱中乾燥來製備樣品。將膜樣品曝露至不同條件且在各曝露時間段後收集白度CIE資料。曝露條件係熱(195°C，維持五分鐘)、UV (8小時)、煙(24小時)及NO₂ (24小時)。在熱室(Werner-Mathis AG，Typ-Nr.，LTF 117187)中在熱空氣下進行熱曝露測試。在配備有模擬曝露於日光(包括UV)之氙弧燈之Atlas Weather-Ometer®中進行UV曝露測試。在Atlas Weather-Ometer®中在氮氧化物氛圍下進行NO₂曝露測試。對於各樣品，比較曝露前後膜之顏色；CIE之減小愈低，保白性愈好。

根據展示於表8及表9中之組成結構製備水性聚胺基甲酸酯分散液，亦即實例50至實例59。

表8

部分號	實例50 (D71206)	實例51 (D71207)	實例52 (D80102)	實例53 (D80110)	實例54 (D80111)
NCO/OH比率	1.3726	1.3726	1.5300	1.3726	1.3700
Meq酸/kg CG	184.5	183.6	220.0	183.6	185.0
Meq一元醇/kg CG	0.00	48.20	40.00	48.20	40.00
Mw			49450	48400	46300
Mn			18050	15600	16600
預聚物：封端二醇					
配方，批次Wt，g	1010.16	1200	1200	1200	1200
T-1800二醇，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
己醇，g	0.00	5.91	4.90	5.91	4.90
封端溫度，℃	90	90	90	90	90
封端時間，min	120	120	180	180	180
所量測之FBV	1175	1070	1040	1787	1632
分散液配方					
分散之封端二醇，g	575.00	701.00	681.00	693.00	704.00
DI水，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
聚矽氧65，g	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
其他，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
總重量，g	1659.37	1785.37	1765.37	1777.37	1788.37

表9

部分號	實例55 (D0118)	實例56 (D80125)	實例57 (D80129)	實例58 (D80208)	實例59 (D80212)
NCO/OH比率	1.3700	1.5300	1.5300	1.5300	1.3700
Meq酸/kg CG	185.0	185.0	185.0	220.0	155.0
Meq一元醇/kg CG	50.00	40.00	50.00	50.00	30.00
Mw	51000	50200	41700		
Mn	16400	19000	15600		
預聚物：封端二醇					
配方，批次Wt，g	1200	1200	1200	1200	1200
T-1800二醇，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
己醇，g	6.13	4.90	6.13	6.13	3.68
封端溫度，℃	90	90	90	90	90
封端時間，min	180	180	180	180	180
所量測之FBV	1441	1073	1271	1171	1478
分散液配方					
分散之封端二醇，g	700.00	735.00	707.00	699.00	689.00
DI水，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
聚矽氧65，g	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
其他，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
總重量，g	1784.37	1819.37	1791.37	1783.37	1773.37

亦根據展示於表10至表13中之組成結構製備比較分散液F-70及F-120。

表10

F-70預聚物組成

成分	CAS號	單位量
Terathane* 1800	251090-06-1	76.1886
1-己醇	111-27-3	0.4070
Mondur* ML	26447-40-5	20.9145
DMPA	4767-03-7	2.4898
		100.0000

表11

F-70分散液組成

成分	CAS號	單位量
Terathane* 1800	251090-06-1	29.9387
Mondur* ML	26447-40-5	8.2185
DMPA	4767-03-7	0.9784
DI水	7732-18-5	56.8384
Nacconol 90G	25155-30-0	1.1510
三乙胺	121-44-8	0.7482
1-己醇	111-27-3	0.1606
添加劑65 (Dow)	混合物	0.2896
DeFoo 3000	混合物	0.0609
Acrysol RM-8W	混合物	1.0000
Irganox 245	36443-68-2	0.6157
總計		100.0000

註釋：可調節Acrysol RM-8W之量以實現所要分散液黏度目標。

表12

F-120預聚物組成

成分	CAS號	單位量
Terathane* 1800	251090-06-1	76.5000
1-己醇	111-27-3	0.0000
Mondur* ML	26447-40-5	21.0000
DMPA	4767-03-7	2.5000
		100.0000

表13

F-120分散液組成

成分	CAS號	單位量
Terathane* 1800	251090-06-1	29.9387
Mondur* ML	26447-40-5	8.2185
DMPA	4767-03-7	0.9784
DI水	7732-18-5	56.9990
Nacconol 90G	25155-30-0	1.1510
三乙胺	121-44-8	0.7482
1-己醇	111-27-3	0.0000
添加劑65 (Dow)	混合物	0.2896
DeFoo 3000	混合物	0.0609
Acrysol RM-8W	混合物	1.0000
Irganox 245	36443-68-2	0.6157
總計		100.0000

註釋：可調節Acrysol RM-8W之量以實現所要分散液黏度目標。

表14中包括此等比較分散液(F-10及F-120)之產品規格。

表14

參數	目標	±限值
預聚物%NCO	1.91	0.25
分散液固體，%	40.0	1.0
分散液黏度，cps	3000	500
分散液pH	7.7	0.7
分散液可過濾性	大於400微米之粗粒低於總固體之2.5 wt%	

曝露前後CIE白度指數值(亦即保白性之結果)之差展示於表15 (熱)、表16 (UV)及表17 (煙)中。

表15

樣品部分	As Is	熱	熱	熱	熱	熱	熱
	CIE平均值	1 Min	2 Min	3 Min	4 Min	5 Min	Δ
Bemis 3410	53.28	58.53	57.68	58.01	57.47	57.27	3.99
LYCRA® T162C	52.87	56.85	55.57	55.89	54.97	55.04	2.17
LYCRA® T162C	53.01						
F-120	49.21	46.83	42.03	37.01	30.27	23.81	-25.40
F-70	41.26	38.31	31.97	23.25	14.61	6.12	-35.14
實例52 (D80102)	55.29	56.13	52.49	47.59	43.11	37.74	-17.56
實例53 (D80110)	52.25	55.85	52.45	46.41	40.11	35.68	-16.57
實例54 (D80111)	53.35						
實例55 (D80118)	52.98						
實例56 (D80125)	55.71	56.55	52.71	49.47	43.57	37.03	-18.68
實例57 (D80129)	56.38	56.44	52.84	47.95	43.51	36.46	-19.92
實例58 (D80208)	56.88	55.35	51.35	46.77	41.94	37.36	-19.52
實例59 (D80212)	51.56						
聚酯薄膜對照	54.81	56.99	58.47	58.04	57.51	57.26	2.45

表16

樣品部分	UV	UV	UV	UV
	2 H	4 H	8 H	Δ
Bemis 3410	58.18	57.44	57.81	4.53
LYCRA® T162C	57.86	57.86	57.58	4.71
LYCRA® T162C	57.86	57.86	58.42	5.41
F-120	33.08	25.66	18.87	-30.34
F-70	34.14	34.14	29.29	-11.97
實例52 (D80102)	54.45	54.92	55.85	0.55
實例53 (D80110)	57.25	57.31	58.49	6.25
實例54 (D80111)				
實例55 (D80118)				
實例56 (D80125)	55.11	55.15	56.22	0.51
實例57 (D80129)				
實例58 (D80208)	54.19	54.19	55.62	-1.26
實例59 (D80212)	55.21	55.21	55.24	3.68
聚酯薄膜對照	58.64	59.27	59.93	5.12

表17

樣品部分	NO ₂ 8 H	NO ₂ 16 H	NO ₂ 24 H	NO ₂ Δ	煙 8 H	煙 16 H	煙 24 H	煙 Δ
Bemis 3410	58.74	58.40	53.67	0.39				
LYCRA® T162C								
LYCRA® T162C	58.54	59.01	51.00	-2.01				
F-120								
F-70	32.68	21.38	5.85	-35.41				
實例52 (D80102)								
實例53 (D80110)								
實例54 (D80111)	57.71	57.71	51.21	-2.14	51.76	54.47	52.92	-0.43
實例55 (D80118)	57.94	56.88	55.08	2.11	53.23	52.16	49.12	-3.86
實例56 (D80125)	56.15	55.77	55.38	-0.33				
實例57 (D80129)	56.46	55.81	56.2	-0.18	53.62	51.99	48.85	-7.53
實例58 (D80208)					53.67	52.47	49.99	-6.89
實例59 (D80212)	57.69	58.11	56.93	5.37				
聚酯薄膜對照	57.30	59.43	59.06	4.25	59.58	59.10	58.70	3.89

保白性測試之結果以圖形方式描繪於圖1至圖3中。「本發明(平均值)」係實例50至實例59之平均值。為比較，包括商業擠出膜(Bemis 3410) TPU膜及習知可商購彈性人造纖維聚合物膜(LYCRA® T162C)，以及使用比較調配物F-70及F-120製備之樣品的結果，F-70及F-120係自具有芳族二異氰酸酯之聚胺基甲酸酯分散液鑄造之膜。

由本發明之分散液製得之膜(本發明(平均值))尤其在UV及NO₂曝露後展示比F-70及F-120之膜更好的保白性。預期此係由於與F-70及F-120中之芳族異氰酸酯(亦即Mondur® ML)相反，在本發明之組合物中包括了脂族二異氰酸酯(亦即PICM)。

膜特性包括於表18及表19中。

表18

樣品部分	NCO/OH 比率*	Meq酸 /kg CG	Meq一元 醇/kg CG	TP1 (g/den)	TP2 (g/den)	TP301 (g/den)	TP3 (g/den)	DEC (%)
實例54 (D80111)	1.3700	185.0	40.00	0.0062	0.0064	0.0066	0.0033	33.46
實例52 (D80102)	1.5300	220.0	40.00	0.0133	0.0163	0.0195	0.0097	20.28
實例55 (D80118)	1.3700	185.0	50.00	0.0062	0.0062	0.0062	0.0028	38.82
實例57 (D80129)	1.5300	185.0	50.00	0.0107	0.0123	0.0139	0.0078	24.79
實例56 (D80125)	1.5300	185.0	40.00	0.0108	0.0137	0.0166	0.0095	24.52
實例58 (D80208)	1.5300	220.0	50.00	0.0109	0.0131	0.0154	0.0086	25.30
實例59 (D80212)	1.3700	155.0	30.00	0.0049	0.0055	0.0059	0.0021	39.68
F-120	1.373	184.5	0.00	0.0193	0.0256	0.0358	0.0223	11.11
F-70	1.370	185.0	40.00	0.0137	0.0173	0.0220	0.0112	13.01

*排除一元醇封端劑之OH。

表19

樣品部分	TM2 (g/den)	TM1 (g/den)	ELO (%)	TEN (g/den)	SET (%)
實例54 (D80111)	0.0008	0.0000	1000.00	0.0098	98.35
實例52 (D80102)	0.0034	0.0001	620.02	0.0330	88.10
實例55 (D80118)	0.0004	0.0000	187.76	0.0062	80.71
實例57 (D80129)	0.0028	0.0000	854.44	0.0499	154.25
實例56 (D80125)	0.0033	0.0004	699.11	0.0469	256.71
實例58 (D80208)	0.0029	0.0000	733.00	0.0384	113.54
實例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

表18及表19中所使用之縮寫具有以下含義：

- **Meq**係特定官能基諸如羧酸或羥基封端基團之毫當量。對於本發明之分散液，其表述為毫當量/公斤預聚物或封端二醇(CG)。
 - **TP1、TP2、TP301、TP3**表示負載功率。此係當膜樣品在特定拉伸(0-300%)循環中拉伸至某一百分比時的力。**TP1**意謂膜拉伸至100%。**TP2**意謂膜在第一次0至300%拉伸循環中拉伸至200%之拉伸力(亦稱作負載功率)。**TP301**意謂膜在第一次拉伸循環中拉伸至300%。**TP3**意謂膜在第五次拉伸循環中拉伸至300%。
 - **DEC**係應力衰減量測。當膜樣品第5次拉伸至300%伸長率時，此確定力(5TP300)。當樣品在此伸長率下保持30秒時，因應力弛豫所致力將下降。就在釋放張力以恢復之前的在保持30秒後收集之力資料係5TM300。
- $$DEC = (5TP300 - 5TM300) \times 100/5TP300$$
- **TM2**係在第5次0至300%拉伸循環中在200%伸長率下量測之膜樣品的恢復力(亦稱作卸載功率)。
 - **TM1**係DEC量測後在第5次拉伸循環中在100%伸長率下量測之膜樣品的恢復力或卸載功率。
 - **ELO**係當膜樣品在第六次循環中拉伸時之斷裂伸長率。
 - **TEN**係當膜樣品在第六次循環中拉伸時之抗張強度或抗拉強度。
 - **SET**係當膜樣品之恢復力達至零時5次拉伸循環後之未恢復設定。
 - 因為膜樣品具有不同厚度，因此力資料根據公克/丹尼爾正規化。

實例6：抗張強度之比較

進行實驗以改良由本發明之水性聚胺基甲酸酯分散液製得之膜的抗張強度且將該等膜與比較實例F-70及F-120進行比較。

如表20 (其對上文表18及表19中所呈現之資料重新組態)中所示，在相同組成性控制參數下，由F-70及F-120製得之膜具有比本發明之膜更好的平衡抗張特性(更高的負載及卸載功率，更高抗拉強度)。

表20

樣品部分	NCO/OH 比率	Meq酸 /kg CG	Meq一元 醇/kg CG	TP2 (g/den)	DEC (%)	TM2 (g/den)	TEN (g/den)	SET (%)
實例54	1.3700	185.0	40.00	0.0064	33.46	0.0008	0.0098	98.35
實例55	1.3700	185.0	50.00	0.0062	38.82	0.0004	0.0062	80.71
實例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

製備如表21中所示之新樣品，改變NCO/OH比率及一元醇封端劑之量(Meq一元醇/kg CG)。測試此等新樣品(實例60-65)之抗張強度後，發現抗張效能隨大於1.370之NCO/OH比率的增加及/或減少之封端劑(Meq一元醇/kg CG)而改良。

表21

部分號	實例60 (D160317)	實例61 (D160318)	實例62 (D160322)	實例63 (D160318-2)	實例64 (D160329)	實例65 (D160331)
NCO/OH比率	1.6000	1.5000	1.8000	1.5000	1.9000	2.0000
%NCO 目標	2.9717	2.5060	3.8707	2.5060	4.3049	4.7292
Meq酸/kg CG	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0
Meq一元醇/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
預聚物：封端 二醇配方，批 次Wt，g						
	1200	1200	1200	1200	1200	1200
T-1800二醇， 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
己醇，g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
催化劑，mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
封端溫度，℃	90	90	90	90	90	90
封端時間， min	240	240	240	240	240	240
所量測之FBV	1749	1208	1047	3164	779	568
分散液配方						
分散之封端二						
醇，g	746.60	802.60	759.30	714.90	779.00	779.10
DI水，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
聚矽氧65，g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
其他，g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
增稠劑，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
總重量，g	1818.92	1871.52	1828.22	1783.82	1847.92	1848.02
所計算之總固						
體，wt%	43.88	45.46	44.16	42.77	44.76	44.76

表22

部分	NCO/OH 比率	Meq酸 /kg CG	Meq一 元醇 /kg CG	1TP100 (g/den)	1TP200 (g/den)	1TP300 (g/den)	5TP100 (g/den)	5TP200 (g/den)	5TP300 (g/den)
實例63	1.500	185.0	0.00	0.0223	0.0300	0.0420	0.0144	0.0214	0.0307
實例60	1.600	185.0	0.00	0.0266	0.0380	0.0592	0.0164	0.0251	0.0397
實例62	1.800	185.0	0.00	0.0354	0.0530	0.0911	0.0189	0.0306	0.0585
實例64	1.900	185.0	0.00	0.0394	0.0605	0.1311	**	**	**
實例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

**膜條帶在完成5次0-300%之拉伸循環之前斷裂。

***針對instron測試，膜太硬而不能剝掉具有足夠好之品質之背紙。

表23

部分	NCO/OH 比率	DEC (%)	TM2 (g/den)	TM1 (g/den)	ELO (%)	TEN (g/den)	SET (%)
實例63	1.500	16.34	0.0144	0.0094	522.80	0.1810	21.84
實例60	1.600	20.00	0.0156	0.0104	494.83	0.2191	21.57
實例62	1.800	24.83	0.0171	0.0107	406.67	0.1543	24.60
實例64	1.900	**	**	**	**	**	**
實例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

**膜條帶在完成5次0-300%之拉伸循環之前斷裂。

***針對instron測試，膜太硬而不能剝掉具有足夠好之品質之背紙。

表22及23中之Meq酸或一元醇/kg CG、Den、TP、DEC、TM、ELO、TEN及SET具有與如上文表18及表19中相同之含義。另外，舉例而言，1TP100意謂膜在第一次(0-300%)拉伸循環中拉伸至100%或其初始長度之2倍；5TP200意謂膜樣品在第五次(0-300%)拉伸循環中拉伸至200%或其初始長度之3倍。拉伸5次循環後，膜樣品再次一直拉伸直至其斷裂。

如表22及表23中所呈現之資料中所示，發現本發明膜之最佳抗張特

性由具有在1.50至1.90之間的NCO/OH比率之分散液作出，其中聚合物數目平均分子量大於10,000。當NCO/OH比率低於1.50時，膜具有不足的功率(拉伸/恢復)，且當NCO/OH比率高於1.90時膜係脆性的，具有低伸長率。

實例7：改良之耐氯性

進行實驗以評估已施覆有本發明之水性分散液之織物的耐氯性。根據以下程序測試織物針對氯曝露之拉伸及恢復特性的耐久性。藉由將水浴維持在25°C、7.5 pH下且將活性氯含量維持在3.5 ppm下生成氯化水條件(亦稱作氯化環境，以模擬習知氯化池)。隨後織物樣品完全地浸沒在水浴中，同時在240小時之時間段裏將其以24次/分鐘之速率自0連續拉伸至40%。各小時三次，量測且記錄織物伸長至40%所需之以公克為單位之負載量。在240小時曝露結束時，計算0小時下之起始負載與其他量測時間段下(例如浸沒180小時後)之負載之間的百分比變化。另外，在將織物自氯浴移出且使其風乾直至指觸乾燥後，針對經施覆及乾燥之水性分散液之斷裂或完整性視覺檢查織物。

在28GG機器上藉由組合69% 40丹尼爾-34絲耐綸6,6紗線及31% 55丹尼爾彈性人造纖維(LYCRA® 纖維型號275Z)來製造環形針織物(織物A)。使用習知織物加工製備織物。將此織物之樣品藉由習知網板印刷用上文實例2之水性聚胺基甲酸酯分散液處理，隨後為織物加熱至160°C維持60秒之固化步驟。

施覆或未施覆本發明水性聚胺基甲酸酯分散液之織物之效能及耐氯性展示於下表24中。具體言之，表24展示浸沒在氯化環境中後在某些時間間隔下達至40%伸長率之負載(或織物模數)。如表24所示，在施覆且固

化分散液後，達至40%伸長率之織物模數增加43% (505 g至723 g)。在測試在不同測試時間段下氯曝露後之樣品之模數後，與織物A之拉伸力相比具有分散液之織物(「織物A PLUS」)之拉伸力始終係30%或更大。在180小時下，樣品之間的織物模數之增加量測為41%，其幾乎與在0小時下43%之最初量測差值相同。

在180小時下，在曝露於氯化條件後，達至40%伸長率之織物模數增加41% (320 g至453 g)。此證實本發明水性聚胺基甲酸酯分散液在氯化環境中以持久方式增加模數的未預期之優異商業目的及用途。

在氯化浴中180小時後，織物A PLUS及織物A之未處理樣品在絕對基礎上在伸長之負載方面展示相同的63%降低量。此證實在兩個樣品之間，織物之效能基於百分比無變化。綜合而言，考慮到分散液不含有諸如描述於美國專利第5,626,960號中之額外添加劑(其在此項技術中已知可改良基於聚胺基甲酸酯之材料對曝露於活性氯之特性降解之抗性)，此等結果係特別出人意料的。應理解，若分散液需要甚至進一步改良效能，分散液亦可包括添加劑，諸如描述於美國專利第5,626,960號中之添加劑。

表24：氯化環境中織物樣品之伸長40%之負載

織物樣品	伸長40%之負載(g)-0 hr	20 hr	60 hr	100 hr	140 hr	180 hr	在氯環境中180小時後之負載的降低%
織物A (對照)	505	493	484	457	396	320	63%
織物A PLUS(施覆有分散液之織物A)	723	653	629	602	542	453	63%
因經施覆分散液所致之力的增加%	43%	32%	30%	32%	37%	41%	

實例8：含有DMAMP之水性聚胺基甲酸酯分散液

根據表25中所展示之組成結構，使用DMAMP及EDA而非TEA作為中和劑來製備水性聚胺基甲酸酯分散液。

表25

實例80	
NCO/OH比率	1.6000
%NCO 目標	2.9717
Meq酸/kg CG	185.0
Meq一元醇/kg CG	0.00
封端二醇配方，批次Wt，g	1200
T-1800二醇，g	873.37
PICM，g	296.86
DMPA，g	29.78
己醇，g	0.00
催化劑，mg	120 (K-KAT 640)
封端溫度，℃	90
封端時間，min	150
所量測之FBV	
分散液配方	
分散之封端二醇，g	750.00
DI水，g	1100.00
Dowfax 2A1，g	23.00
DMAMP，g	20.33
BYK 012，g	2.30
聚矽氧65，g	0.00
EDA，g	7.97
增稠劑，g	18.00
Irganox 245，g	11.00
總重量，g	1932.60
所計算之總固體，wt%	41.62

測試實例80之膜特性。結果在下文展示於表26及表27中，實例60、62、63及64之膜特性(亦在上文展示於表22及表23中)亦如此展示。

表26

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

*膜條帶在完成5次0-300%之拉伸循環之前斷裂。

表27

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

*膜條帶在完成5次0-300%之拉伸循環之前斷裂。

如自表26及表27之綜述顯而易見，使用DMAMP製得之膜相對於使用TEA製得之膜具有可比較的改良之抗張特性(更高負載及卸載功率，更高抗拉強度)。

如熟習此項技術者將瞭解，可在不偏離本發明精神之情況下對本文所描述之實施例進行諸多改變及修改。所有此類變化形式意欲落入本發明範疇內。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種預聚物，其包含二醇(glycol)、脂族二異氰酸酯及二元醇(diols)，其中該脂族二異氰酸酯中之異氰酸酯基與該二醇及該二元醇中之羥基的比率係約1.30至約2.20。

【請求項2】

如請求項2之預聚物，其中該脂族二異氰酸酯係4,4'-亞甲基雙(異氰酸環己酯)。

【請求項3】

如請求項1或2之預聚物，其中該二醇係聚(四亞甲基醚)二醇。

【請求項4】

如請求項1之預聚物，其中該二元醇係DMPA。

【請求項5】

如請求項1之預聚物，其中異氰酸酯基與羥基之該比率係約1.40至約2.00。

【請求項6】

如請求項5之預聚物，其中異氰酸酯基與羥基之該比率係約1.50至約1.90。

【請求項7】

如請求項1之預聚物，其中羧酸基之以毫當量/公斤預聚物(Meq酸/kg CG)為單位之濃度範圍係約140至約250。

【請求項8】

如請求項7之預聚物，其中羧酸基之以毫當量/公斤預聚物為單位之濃

度範圍係約150至約220。

【請求項9】

如請求項8之預聚物，其中羧酸基之以毫當量/公斤預聚物為單位之濃度範圍係約155至約220。

【請求項10】

如請求項1之預聚物，其進一步包含單官能醇。

【請求項11】

如請求項10之預聚物，其中該單官能醇係1-己醇。

【請求項12】

如請求項11之預聚物，其包含以該預聚物之總重量計，至少約60%二醇、至少約10%脂族二異氰酸酯、至少約1%二元醇及小於約1% 1-己醇。

【請求項13】

如請求項12之預聚物，其包含以該預聚物之總重量計，至少約70%二醇、至少約20%脂族二異氰酸酯、至少約2.2%二元醇及小於約0.6% 1-己醇。

【請求項14】

如請求項1之預聚物，其包含以該預聚物之總重量計，至少約60%二醇、至少約10%脂族二異氰酸酯及至少約1%二元醇。

【請求項15】

如請求項14之預聚物，其包含以該預聚物之總重量計，至少約70%二醇、至少約20%脂族二異氰酸酯及至少約2.2%二元醇。

【請求項16】

一種水性聚胺基甲酸酯分散液，其包含如請求項1至15中任一項之預聚物。

【請求項17】

如請求項16之水性聚胺基甲酸酯分散液，其進一步包含水、中和劑、界面活性劑、消泡劑、抗氧化劑及增稠劑中之一或多者。

【請求項18】

如請求項16之水性聚胺基甲酸酯分散液，其進一步包含水、中和劑、界面活性劑、消泡劑、抗氧化劑及增稠劑。

【請求項19】

如請求項16至18中任一項之水性聚胺基甲酸酯分散液，其含有以該水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約30%至約48%預聚物。

【請求項20】

如請求項19之水性聚胺基甲酸酯分散液，其含有以該水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，約35%至約43%預聚物。

【請求項21】

如請求項16至18中任一項之水性聚胺基甲酸酯分散液，其含有以該水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，至少約30%二醇、至少約10%異氰酸酯及至少約1%二元醇。

【請求項22】

如請求項18之水性聚胺基甲酸酯分散液，其含有以該水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，至少約50%水、至少約1%界面活性劑、至少約1%增稠劑、小於約1%中和劑、小於約1%抗氧化劑及小於約1%消泡劑。

【請求項23】

如請求項18或22之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該中和劑係三乙胺(TEA)。

【請求項24】

一種水性聚胺基甲酸酯分散液，其包含：

預聚物，其包含：

二醇；

脂族二異氰酸酯；及

二元醇，

其中該脂族二異氰酸酯中之異氰酸酯基與該二醇及該二元醇中之羥基的比率係約1.30至約2.20；及

中和劑，其包含2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇(DMAMP)。

【請求項25】

如請求項24之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該分散液含有以該水性聚胺基甲酸酯分散液之總重量計，小於約0.1%三乙胺(TEA)。

【請求項26】

如請求項24之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該脂族二異氰酸酯係4,4'-亞甲基雙(異氰酸環己酯)。

【請求項27】

如請求項24之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該二醇係聚(四亞甲基醚)二醇。

【請求項28】

如請求項24之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該二元醇係DMPA。

【請求項29】

如請求項24之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中異氰酸酯基與羥基之該比率係約1.40至約2.00。

【請求項30】

如請求項24之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中羧酸基之以毫當量/公斤預聚物(Meq酸/kg CG)為單位之濃度範圍係約140至約250。

【請求項31】

如請求項30之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中羧酸基之以毫當量/公斤預聚物為單位之該濃度範圍係約150至約220。

【請求項32】

一種用於製造成型物之方法，該方法包含將如請求項16至31中任一項之水性聚胺基甲酸酯分散液施覆至基材。

【請求項33】

如請求項32之方法，其中該水性聚胺基甲酸酯分散液係藉由壓染(padding)、塗佈、印刷、黏結、噴塗或層壓施覆至該基材。

【請求項34】

如請求項32之方法，其進一步包含在施覆至該基材之前稀釋該水性聚胺基甲酸酯分散液。

【請求項35】

如請求項32之方法，其進一步包含固化該水性聚胺基甲酸酯分散液以形成乾燥的水性分散液。

【請求項36】

如請求項32之方法，其中該乾燥的水性分散液係膜、膠帶，或點、形狀、Z形或線之圖案。

【請求項37】

如請求項32之方法，其中該水性聚胺基甲酸酯分散液係施覆至該基材之需要拉伸及恢復處基材。

【請求項38】

如請求項32之方法，其中該基材係紡織物。

【請求項39】

一種成型物，其係藉由如請求項32至38中任一項之方法製造。

【請求項40】

一種包含乾燥的水性聚胺基甲酸酯分散液之成型物，其包含如請求項1至15中任一項之預聚物。

【請求項41】

如請求項40之成型物，其中該成型物係膜。

【請求項42】

如請求項41之成型物，其具有約0.14公克/丹尼爾至約0.24公克/丹尼爾之抗張強度。

【請求項43】

如請求項42之成型物，其具有約0.15公克/丹尼爾至約0.22公克/丹尼爾之抗張強度。

【請求項44】

如請求項42之成型物，在曝露於約195℃約五分鐘後，其CIE白度指數值減小約30%至約40%。

【請求項45】

如請求項42之成型物，在UV曝露約8小時後，其CIE白度指數值減小

小於約2%。

【請求項46】

如請求項42之成型物，在曝露於NO₂約24小時後，其CIE白度指數值減小小於約5%。

【請求項47】

一種物品，其包含如請求項39之成型物。

【請求項48】

如請求項48之物品，其中該水性聚胺基甲酸酯分散液係施覆至該物品之接縫或支撐區。

【請求項49】

如請求項47之物品，其中在已施覆該成型物之處，該物品具有改良之保白性。

【請求項50】

如請求項47之物品，其中在已施覆該成型物之處，該物品具有改良之抗張強度。

【請求項51】

如請求項47之物品，其中在已施覆該成型物之處，該物品具有改良之耐氯性。

【請求項52】

如請求項51之物品，其中在曝露於氯化環境約60小時後，模數保持實質上恆定。

【請求項53】

如請求項51之物品，其中在曝露於氯化環境約100小時後，模數保持實質上恆定。

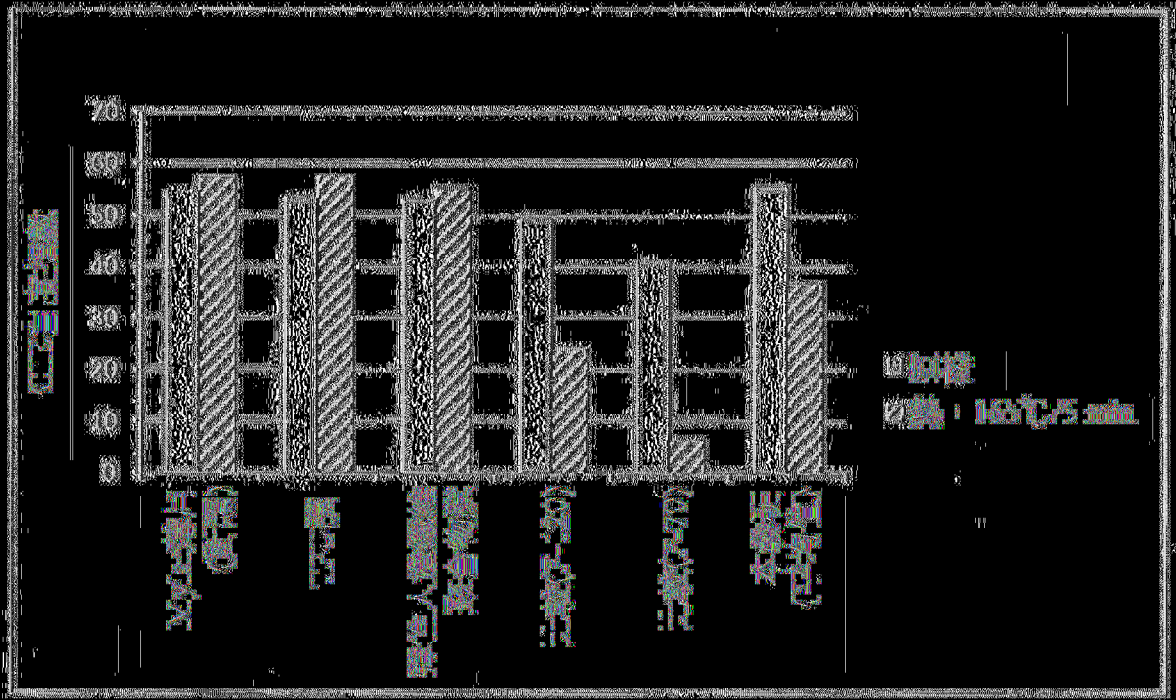
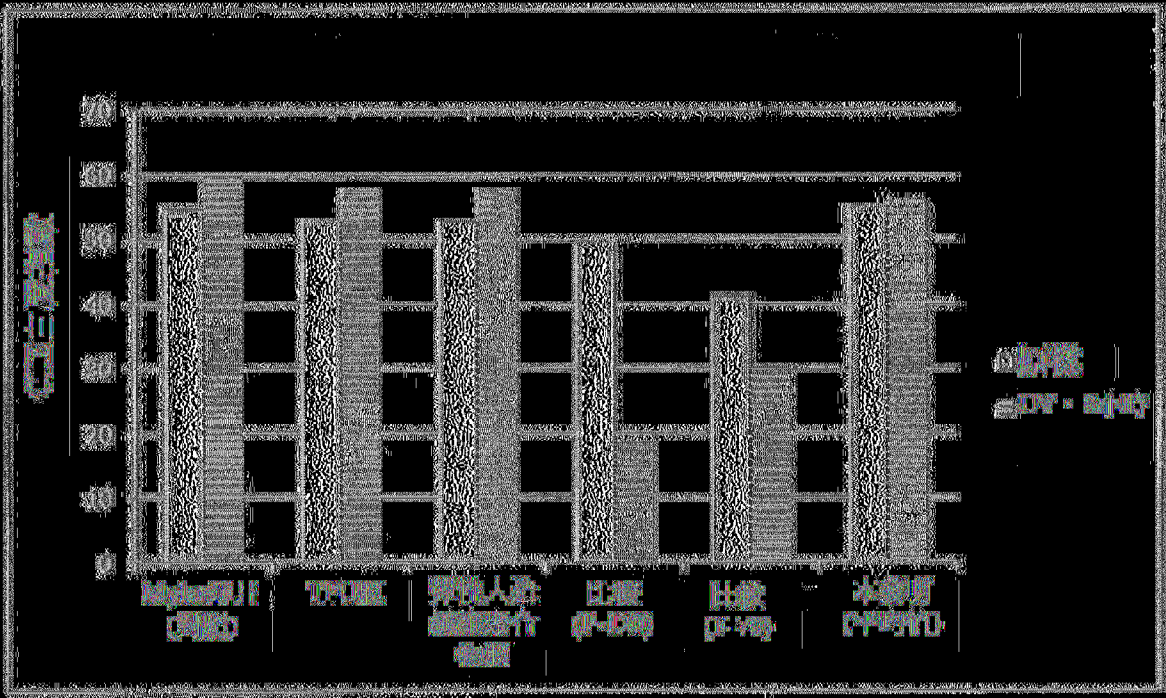


圖 1



[(同2)]

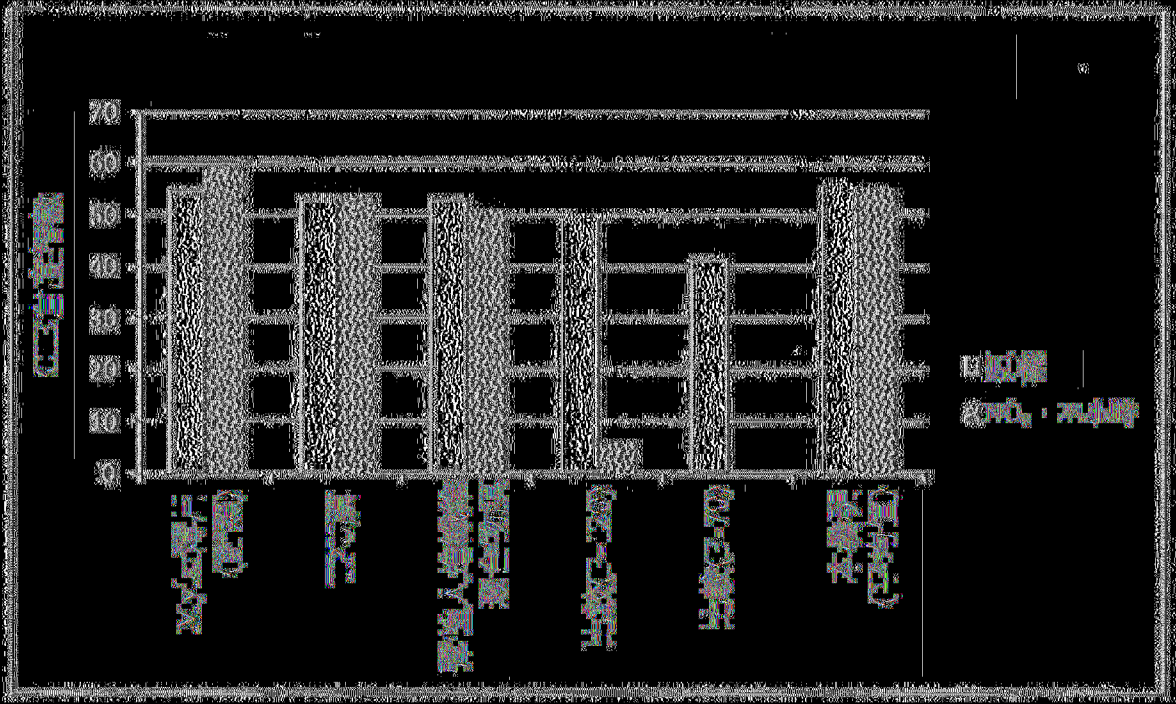


Figure 3

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種預聚物，其包含二醇(glycol)、脂族二異氰酸酯及二元醇(diols)，
其中該脂族二異氰酸酯中之異氰酸酯基與該二醇及該二元醇中之羥基的比率係約1.30至約2.20。

【請求項2】

一種如本案說明書所描述之成型物。