



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월23일
(11) 등록번호 10-0996355
(24) 등록일자 2010년11월17일

(51) Int. Cl.
C08L 75/04 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7005535(분할)
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월07일
 심사청구일자 2010년03월12일
 (85) 번역문제출일자 2010년03월12일
 (65) 공개번호 10-2010-0033550
 (43) 공개일자 2010년03월30일
 (62) 원출원 특허 10-2004-7015879
 원출원일자(국제출원일자) 2003년03월07일
 심사청구일자 2008년03월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/006785
 (87) 국제공개번호 WO 2003/087183
 국제공개일자 2003년10월23일
 (30) 우선권주장
 10/174,899 2002년06월19일 미국(US)
 60/370,135 2002년04월05일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US19915043381 A1
 US19935177141 A1
 EP0595149 A
 전체 청구항 수 : 총 22 항

(73) 특허권자
 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
 미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247)
 (72) 발명자
 루브닌, 알렉산더, 브이.
 미국 44321 오하이오 코플레이 사우쓰햄프턴 코트 656
 스노우, 조지, 이.
 미국 44256 오하이오 메디나 오버룩 드라이브 209 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 남상선

심사관 : 이상우

(54) 통기가능한 폴리우레탄, 블렌드 및 물품

(57) 요약

본 발명은 (a) 폴리우레탄의 약 12중량% 내지 약 80중량%를 차지하는 양의 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위(여기에서, (i) 상기 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위 중 알킬렌 옥사이드 기는 탄소 원자수가 2 내지 10이며, 비치환되거나, 치환되거나, 비치환 및 치환되고, (ii) 상기 알킬렌 옥사이드기의 약 50중량% 이상은 에틸렌 옥사이드이고, (iii) 상기 측쇄 단위의 상기 양은 상기 측쇄 단위의 분자량이 약 600g/몰 보다 적은 경우에 약 30중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 600 내지 약 1000g/몰인 경우에 약 15중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 1000g/몰을 초과하는 경우에 약 12중량%이상이다), 및 (b) 폴리우레탄의 약 25중량% 미만을 차지하는 양의 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 단위를 포함하는, 입위 투습율(MVTR)이 약 500g/m²/24시간초과인 통기가능한 폴리우레탄에 관한 것이다. 이러한 폴리우레탄을 사용하는 직물 및 그 밖의 물품 및 적용을 위한 코팅 및 막은 탁월한 통기성, 즉, 높은 투습율(MVTR)을 갖는다.

(72) 발명자

마른, 로날드, 디.

미국 44721 오하이오 노쓰 캔톤 다이아몬드 노쓰이
스트 2209

앤더레, 게리, 에이.

미국 44070 오하이오 노쓰 올름스테드 스트라포드
드라이브 6126

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 폴리우레탄의 12중량% 내지 80중량%를 차지하는 양의 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위(여기에서, (i) 상기 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위 중 알킬렌 옥사이드 기는 탄소 원자수가 2 내지 10이며, 비치환되거나, 치환되거나, 비치환 및 치환되고, (ii) 상기 알킬렌 옥사이드기의 50중량% 이상은 에틸렌 옥사이드이고, (iii) 상기 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위의 상기 양은 이러한 측쇄 단위의 분자량이 600g/몰 미만인 경우 30중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 600 내지 1000g/몰인 경우에 15중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 1000g/몰을 초과하는 경우에 12중량%이상이다),

(b) 상기 폴리우레탄의 25중량% 미만을 차지하는 양의 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 단위를 포함하며,

입위(upright) 투습율(moisture vapor transmission rate: MVTR)이 $500\text{g}/\text{m}^2/24\text{시간}$ 초과인 폴리우레탄을 포함하는 퍼스널 케어(personal care) 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위가 상기 폴리우레탄의 15중량% 내지 60중량%를 차지하고, 상기 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 단위가 상기 폴리우레탄의 15중량% 미만을 차지함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위가 상기 폴리우레탄의 20중량% 내지 50중량%를 차지하고, 상기 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 단위가 상기 폴리우레탄의 5중량% 미만을 차지함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위가 폴리(에틸렌 옥사이드) 단위를 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 5

제 2항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위가 폴리(에틸렌 옥사이드) 단위를 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 6

제 3항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위가 폴리(에틸렌 옥사이드) 단위를 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 폴리우레탄이 (1) 이소시아네이트 기가 평균 2개 이상인 하나 이상의 폴리이소시아네이트와 (2) 분자당 히드록실기가 평균 2개 이상인 하나 이상의 폴리올의 반응 생성물을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 폴리우레탄이 (1) 이소시아네이트 기가 평균 2 내지 4개인 하나 이상의 폴리이소시아네이트, (2) 폴리에스테르 폴리올, 폴리테르 폴리올, 에톡실화된 폴리실옥산 폴리올 또는 이들의 조합, 및 (3) 물; 평균 2개 이상의 일차 아민기 또는 이차 아민기 또는 이들의 조합을 갖는 무기 또는 유기 폴리아민; 폴리알코올; 우레아; 또는 이들의 조합을 포함하는 사슬 연장제의 반응 생성물을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 사슬 연장제가 디에틸렌 트리아민, 에틸렌 디아민, 메타-크실릴렌디아민, 아미노에틸 에탄올아민, 2-메틸 펜탄 디아민, 프로필렌 디아민, 부틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 시클로헥실렌 디아민, 페닐렌 디아민, 톨릴렌 디아민, 3,3-디클로로벤지덴, 4,4'-메틸렌-비스-(2-클로로아닐린), 3,3-디클로로-4,4-디아미노 디페닐메탄, 설포화된 일차 아민, 설포화된 이차 아민, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 우레아, 히드라진, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 화합물을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 폴리우레탄이 그 중에 반응된 상기 측쇄를 갖지 않는 하나 이상의 활성 수소 함유 화합물을 지니며, 이러한 화합물의 분자량이 50 내지 10,000g/몰임을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 측쇄를 갖지 않는 상기 활성 수소 함유 화합물이 200 내지 6,000g/몰의 분자량을 갖는 폴리올 또는 폴리아민을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 측쇄를 갖지 않는 상기 활성 수소 함유 화합물의 분자량이 300 내지 3,000g/몰임을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 측쇄를 갖지 않는 상기 활성 수소 함유 화합물이 폴리실록산 폴리올, 에톡실화된 폴리실록산 폴리올, 폴리테트라히드رو푸란, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(부탄디올 아디페이트), 헥산 아디페이트 이소프탈레이트 폴리에스테르, 또는 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트가 디이소시아네이트를 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 디이소시아네이트가 m-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, p-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, 1,1'-메틸렌-비스-4-(이소시아네이트 시클로헥산), 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메틸렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 또는 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 16

제 1항에 있어서, 상기 폴리우레탄이 그 중에 반응된 하나 이상의 가교가능한 작용기를 갖는 하나 이상의 화합물을 지니며, 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 가교가능한 작용기가 카르복실, 카르보닐, 아민, 히드록실, 히드라지드 또는 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 하나 이상의 가교가능한 작용기를 갖는 화합물의 화학식이 $(HO)_xQ(COOH)_y$ 이며, 여기에서 Q는 탄소 원자수가 1 내지 12인 직쇄형 또는 분지형 탄화수소 라디칼이고, x 및 y는 1 내지 3임을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 하나 이상의 가교가능한 작용기를 갖는 화합물이 하나 이상의 디히드록시-카르복실산을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 디히드록시-카르복실산이 디메틸올프로판산을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 21

제 13항에 있어서, 상기 사슬 연장제가 디에틸렌 트리아민, 에틸렌 디아민, 메타-크실릴렌디아민, 아미노에틸 에탄올아민, 2-메틸 펜탄 디아민, 프로필렌 디아민, 부틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 시클로헥실렌 디아민, 페닐렌 디아민, 톨릴렌 디아민, 3,3-디클로로벤지렌, 4,4'-메틸렌-비스-(2-클로로아닐린), 3,3-디클로로-4,4-디아미노 디페닐메탄, 설펜화된 일차 아민, 설펜화된 이차 아민, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 우레아, 히드라진, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 화합물을 포함함을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 22

삭제

청구항 23

제 10항에 있어서, 상기 폴리우레탄이 그 중에 반응된 하나 이상의 가교가능한 작용기를 갖는 하나 이상의 화합물을 지님을 특징으로 하는 퍼스널 케어 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 우수한 통기성, 예를 들어, 높은 투습율(moisture vapor transmission rate: MVTR)을 지닌 폴리우레탄을 제조하기 위해 사용되는 수분산형(waterborne) 폴리우레탄 분산액에 관한 것이다. 이러한 폴리우레탄은 (a) 폴리우레탄의 약 12중량% 내지 약 80중량%를 차지하는 양의 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위(여기에서, (i) 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위 중 알킬렌 옥사이드 기는 탄소 원자수가 2 내지 10이고, 비치환되거나, 치환되거나, 비치환 및 치환되고, (ii) 알킬렌 옥사이드기의 약 50중량% 이상은 에틸렌 옥사이드이고, (iii) 측쇄 단위의 양은 측쇄 단위의 분자량이 약 600g/몰 미만인 경우에 약 30중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 600 내지 약 1000g/몰인 경우에 약 15중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 1000g/몰을 초과하는 경우에 약 12중량% 이상이다), 및 (b) 폴리우레탄의 약 25중량% 미만을 차지하는 양의 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 단위를 포함한다.

배경기술

[0002] US 특허 제5,700,867호는 이온성 작용기, 폴리옥시에틸렌 단위 및 히드라진기를 지니며, 잉크, 코팅 또는 접착제용 조성물로서 사용되는 수분산형 폴리우레탄 분산액에 관한 것이다. 폴리옥시에틸렌 단위는 수분산형 폴리우레탄의 주쇄에, 주쇄의 말단에 또는 측쇄에 존재할 수 있다. 폴리옥시에틸렌 단위의 함량은 수지 중량의 약 20 중량% 이하이다. 조성물의 바람직한 특성은 저점 안정성, 내수성, 안료 분산성 및 접착성을 포함한다. 그러나, 조성물의 통기성 특성, 또는 통기성 및 다른 적합한 폴리우레탄 특성 둘 모두를 성취함에 있어서 측쇄 및 주쇄 폴리옥시에틸렌의 양 및 길이의 중요성에 관하여서는 교시되거나 암시되는 바가 없다.

[0003] US 특허 제5,043,381호는 펜던트 폴리옥시에틸렌 사슬 및 3,000 내지 100,000 원자량 단위 당 1개의 가교기를 지닌 비이온성 수-분산가능한 폴리우레탄수성 분산액에 관한 것이다. US 특허 제4,992,507호는 펜던트 폴리옥시에틸렌 사슬 및 유리산(free acid) 또는 유리 3차 아미노기를 지닌 비이온성, 수-분산가능한 폴리우레탄의 수성 분산액에 관한 것이다. 펜던트 폴리옥시에틸렌 사슬을 지닌 디올 및 디이소시아네이트는 일반적으로 각각 US 특허 제3,905,929호 및 제3,920,598호에서의 것들과 같이 상기 두 문헌에 언급되어 있다. 상기 분산액은 코팅 조성물로 유용하지만, 조성물의 통기성 특성, 또는 통기성 및 다른 적합한 폴리우레탄 특성 둘 모두를 성취함에 있어서 측쇄 및 주쇄 폴리옥시에틸렌의 양 및 길이의 중요성에 관하여서는 상기 4개 참고문헌 중 어디에도

교시되거나 암시되는 바가 없다.

- [0004] US 특허 제4,983,662호는 하나 이상의 폴리우레탄의 수성 분산액을 포함하고, 그 안에 분산된 히드라진 (또는 히드라존) 작용기 및 카르보닐 작용기를 가져, 막 형성 동안 및/또는 후에 아조메틴(azomethine) 형성을 거쳐 폴리우레탄 중합체가 관여하는 자체가교가능한(selfcrosslinkable) 반응을 제공하는, 수성의 자체가교가능한 코팅 조성물에 관한 것이다. 상기 문헌에는 조성물의 통기성 특성, 또는 통기성 및 다른 적합한 폴리우레탄 특성 둘 모두를 성취함에 있어서 측쇄 및 주쇄 폴리옥시에틸렌의 양 및 길이의 중요성에 관하여서는 교시되거나 암시되는 바가 없다. 또한, 본 출원인의 통기가능한 폴리우레탄은 히드라진 작용기 또는 히드라존 작용기를 함유하지 않는다.
- [0005] US 특허 제4,190,566호는 실질적으로 선형 분자 구조, 및 약 3 내지 30 중량%의 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 측쇄를 지닌 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄를 지닌 비이온성 수-분산가능한 폴리우레탄에 관한 것이다. 측쇄는 약 40-95%의 에틸렌 옥사이드 단위, 및 5-60%의, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 스티렌 옥사이드로 구성되는 군으로부터 선택된 특성의 다른 알킬렌 옥사이드로 구성된다. 기술된 많은 용도 중에 코팅이 있지만, 조성물의 통기성 특성, 또는 통기성 및 다른 적합한 폴리우레탄 특성 둘 모두를 달성함에 있어서 측쇄 및 주쇄 폴리옥시에틸렌의 양 및 길이의 중요성에 관하여서는 교시되거나 암시되는 바가 없다.
- [0006] US 특허 제4,092,286호는 (a) 폴리우레탄 전체를 기준으로 하여, 약 0.5 내지 10 중량%의 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄 및 (b) 100 g 당 약 0.1 내지 15 밀리당량의 $=N^+$, $--COO^-$ 또는 $--SO_3^-$ 기의 함량을 특징으로 하는, 실질적으로 선형 분자 구조를 지닌 수-분산가능한 폴리우레탄 엘라스토머에 관한 것이다. 기술된 많은 용도 중에 코팅이 있지만, 조성물의 통기성 특성 또는 통기성 및 다른 적합한 폴리우레탄 특성 둘 모두를 달성함에 있어서 측쇄 및 주쇄 폴리옥시에틸렌의 양 및 길이의 중요성에 관하여서는 교시되거나 암시되는 바가 없다.
- [0007] 종래 기술의 폴리우레탄과 비교하여 개선된 입위(upright) 투습율 및 그 밖의 개선된 특성을 지닌 막, 코팅 및 그 밖의 조성물을 제조하는데 사용될 수 있는, 수분산형 폴리우레탄 분산액이 요망된다.

발명의 내용

발명의 요약

- [0009] 통기가능한 폴리우레탄은 (a) 폴리우레탄의 약 12중량% 내지 약 80중량%를 차지하는 양의 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위(여기에서, (i) 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위 중 알킬렌 옥사이드 기는 탄소 원자수가 2 내지 10이고, 비치환되거나, 치환되거나, 비치환 및 치환되고, (ii) 알킬렌 옥사이드기의 약 50중량% 이상은 에틸렌 옥사이드이고, (iii) 측쇄 단위의 양은 측쇄 단위의 분자량이 약 600g/몰 미만인 경우에 약 30중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 600 내지 약 1000g/몰인 경우에 약 15중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 1000g/몰을 초과하는 경우에 약 12중량%이상이다), 및 (b) 폴리우레탄의 약 25중량% 미만을 차지하는 양의 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 단위를 포함한다.
- [0010] 이러한 통기가능한 폴리우레탄을 제조하기 위한 바람직한 방법은,
- [0011] (A) (1) 이소시아네이트기가 평균 약 2개 이상인 하나 이상의 폴리이소시아네이트, (2) 하나 이상의 활성 수소 함유 화합물로서, (a) 폴리우레탄의 약 12중량% 내지 약 80중량%를 차지하는 양의 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위(여기에서, (i) 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위 중 알킬렌 옥사이드 기는 탄소 원자수가 2 내지 10이고, 비치환되거나, 치환되거나, 비치환 및 치환되고, (ii) 알킬렌 옥사이드기의 약 50중량% 이상은 에틸렌 옥사이드이고, (iii) 측쇄 단위의 상기 양은 측쇄 단위의 분자량이 약 600g/몰 미만인 경우에 약 30중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 600 내지 약 1000g/몰인 경우에 약 15중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 1000g/몰을 초과하는 경우에 약 12중량%이상이다), 및 (b) 폴리우레탄의 약 25중량% 미만을 차지하는 양의 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 단위를 포함하는 하나 이상의 활성 수소 함유 화합물, (3) 바람직하게는, 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위를 함유하지 않는 하나 이상의 다른 활성 수소 함유 화합물, 및 (4) 임의로, 하나 이상의 가교 가능한 작용기를 갖는 하나 이상의 화합물을 반응시켜, 이소시아네이트 말단 예비중합체를 형성시키고;
- [0012] (B) 예비중합체를 수중에 분산시키고, 물; 평균 약 2개 이상의 일차 및/또는 이차 아민기를 지닌 무기 또는 유기 폴리아민; 폴리알코올; 우레아; 또는 이들의 조합과 반응시켜 사슬 연장시키고;
- [0013] (C) 이후, 단계(B)의 사슬 연장된 분산액을 추가로 처리하여 입위 투습율(MVTR)이 약 $500g/m^2/24시간$ 초과인 조성물 또는 물품을 형성시키는 것을 포함한다.

[0014] 이러한 분산액을 이용하여 제조된 코팅 및 기타 물품은 우수한 통기성, 즉, 높은 투습율(MVTR)을 지니며 용매, 중화 아민 또는 둘 모두와 같은 휘발성 유기 화합물 없이 제조될 수 있다.

[0015] **발명의 상세한 설명**

[0016] 본 발명은 통기가능한 폴리우레탄으로서,

[0017] (A) (1) 이소시아네이트기가 평균 약 2개 이상인 하나 이상의 폴리이소시아네이트, (2) 하나 이상의 활성 수소 함유 화합물로서, (a) 폴리우레탄의 약 12중량% 내지 약 80중량%를 차지하는 양의 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위(여기에서, (i) 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위 중 알킬렌 옥사이드 기는 탄소 원자수가 2 내지 10이고, 비치환되거나, 치환되거나, 비치환 및 치환되고, (ii) 알킬렌 옥사이드기의 약 50중량% 이상은 에틸렌 옥사이드이고, (iii) 측쇄 단위의 상기 양은 측쇄 단위의 분자량이 약 600g/몰 미만인 경우에 약 30중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 600 내지 약 1000g/몰인 경우에 약 15중량% 이상이고, 측쇄 단위의 분자량이 약 1000g/몰을 초과하는 경우에 약 12중량% 이상이다), 및 (b) 폴리우레탄의 약 25중량% 미만을 차지하는 양의 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 단위를 포함하는 하나 이상의 활성 수소 함유 화합물, (3) 바람직하게는, 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위를 함유하지 않는 하나 이상의 다른 활성 수소 함유 화합물, 및 (4) 임의로, 하나 이상의 가교 가능한 작용기를 갖는 하나 이상의 화합물을 반응시켜, 이소시아네이트 말단 예비중합체를 형성시키고;

[0018] (B) 예비중합체를 수중에 분산시키고, 물; 평균 약 2개 이상의 일차 및/또는 이차 아민기를 지닌 무기 또는 유기 폴리아민; 폴리알코올; 우레아; 또는 이들의 조합과 반응시켜 사슬 연장시키고;

[0019] (C) 이후, 단계(B)의 사슬 연장된 분산액을 추가로 처리하여 입위 투습율(MVTR)이 약 500g/m²/24시간 초과인 조성물 또는 물품을 형성시키는 것을 포함하는 바람직한 공정으로 제조된 통기가능한 폴리우레탄에 관한 것이다.

[0020] 임의로, 하나 이상의 가소제가 예비중합체를 물에 분산시키기 전에 예비중합체 형성 동안 임의의 시간에 반응 혼합물에 도입된다. 또한, 상기 가소제는 최종 분산액에 첨가될 수 있다. 상기 공정은 일반적으로 가소제와 다른 유기 용매 또는 희석제의 실질적인 부재 하에서, 바람직하게는 완전한 부재 하에서 수행된다.

[0021] 또한, 바람직한 공정을 계속 논의하기 앞서, 하기 공정을 포함하나 이로 제한되지 않는 다른 공정들이 본 발명의 통기가능한 폴리우레탄을 제조하는데 이용될 수 있음을 유의한다:

[0022] 1. 예비중합체를 에멀전화제(계면활성제와 같은 외부 에멀전화제, 또는 폴리우레탄 주쇄의 일부 또는 펜던트 부분으로서, 및/또는 폴리우레탄 주쇄의 말단기로서, 양이온성 및/또는 음이온성기를 지닌 내부 에멀전화제)와 함께 전단력에 의해 분산시킴.

[0023] 2. 아세톤 공정. 예비중합체를 아세톤, MEK, 및/또는 비반응성이고, 용이하게 증류되는 그 밖의 극성 용매의 존재하 또는 부재하에 형성시킨다. 또한, 필요한 경우 예비중합체를 상기 용매 중에 희석시키고 활성 수소 함유 화합물로 사슬 연장시킨다. 물을 사슬 연장된 폴리우레탄에 첨가하고 용매를 증류시킨다. 이러한 공정의 변형으로 예비중합체를 물에 분산시킨 후에 사슬 연장시킬 수 있다.

[0024] 3. 용융물 분산 공정. 이소시아네이트 말단 예비중합체를 형성시킨 후, 과량의 암모니아 또는 우레아와 반응시켜 말단 우레아 또는 뷰렛(biuret)기를 지닌 저분자량 올리고머를 형성시킨다. 이러한 올리고머를 물에 분산시키고, 뷰렛기를 포름알데히드로 메틸올화시켜 사슬 연장시킨다.

[0025] 4. 케타진(ketazine) 및 케티민(ketimine) 공정. 히드라진 또는 디아민을 케톤과 반응시켜 케타진 또는 케티민을 형성한다. 이를 예비중합체에 첨가하고 이소시아네이트에 대해 불활성 상태로 유지한다. 예비중합체를 물에 분산시킴으로써, 히드라진 또는 디아민이 유리되고, 분산이 일어남에 따라 사슬 연장된다.

[0026] 5. 연속 공정 중합반응. 이소시아네이트 말단 예비중합체를 제조한다. 이러한 예비중합체를 고속전단 혼합 헤드를 통해 펌핑하고 물에 분산시킨 후 상기 혼합 헤드에서 사슬 연장시키거나 상기 혼합 헤드에서 동시에 분산시키고 사슬 연장시킨다. 이는 예비 중합체(또는 중화된 예비중합체), 임의의 중화제, 물 및 임의의 사슬 연장제 및/또는 계면활성제로 구성된 다중 스트림에 의해 달성된다.

[0027] 6. 역급수 공정. 물 및 임의의 중화제 및/또는 연장제 아민을 교반하에서 예비중합체에 충전한다. 예비중합체는 물 및/또는 디아민 사슬 연장제를 첨가하기 전에 중화될 수 있다.

[0028] 7. 용액 중합반응.

[0029] 8. 압출 공정을 포함하나 이로 제한되지 않는 벌크(bulk) 중합반응.

- [0030] 본 발명의 통기가능한 조성물은 우레탄기를 함유하기 때문에 편의상 폴리우레탄으로 칭한다. 활성 수소 함유 화합물이 폴리올 및 폴리아민인 경우 더욱 정확하게는 폴리(우레탄/우레아)로서 기재될 수 있다. 당업자들에게 "폴리우레탄"은 이소시아네이트를 하나 이상의 히드록실 함유 화합물, 아민 함유 화합물 또는 이의 혼합물과 반응시켜 수득된 중합체를 기재하는 데 사용되는 일반적인 용어인 것으로 이해될 것이다. 또한, 당업자들에게 폴리우레탄은 알로파네이트, 뷰렛, 카르보디이미드, 옥사졸리디닐, 이소시아누레이드, 우레트디온, 및 우레탄 및 우레아 결합 외에 그 밖의 결합을 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0031] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "중량%"는 건조 중량을 기준으로 하여, 중합체의 100 중량부 당 단량체의 중량부 수치를 의미하거나, 특정 조성물의 100 중량부 당 성분의 중량부 수치를 의미한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "분자량"은 수평균 분자량을 의미한다.
- [0032] 폴리이소시아네이트
- [0033] 적합한 폴리이소시아네이트는 평균 약 2개 이상의 이소시아네이트기, 바람직하게는 평균 약 2개 내지 약 4개의 이소시아네이트기를 지니며, 지방족, 지환족, 방향지방족, 및 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하고 이를 단독 또는 2개 이상의 혼합물로 사용된다. 디이소시아네이트가 더욱 바람직하다.
- [0034] 적합한 지방족 폴리이소시아네이트의 특정 예들로는 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸-1,5-헵타메틸렌 디이소시아네이트 등과 같은 5 내지 20개의 탄소원자를 지닌 알파, 오메가-알킬렌 디이소시아네이트가 포함된다. 5개 미만의 탄소원자를 지닌 폴리이소시아네이트가 사용될 수 있으나 이들의 높은 휘발성 및 독성으로 인해 덜 바람직하다. 바람직한 지방족 폴리이소시아네이트로는 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 2,4,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트가 포함된다.
- [0035] 적합한 지환족 폴리이소시아네이트의 특정 예들로는 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(바이엘 코포레이션으로부터 데스모듀어(Desmodur™) W로서 시판됨), 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,3-비스-(이소시아네이트도메틸) 시클로헥산 등이 포함된다. 바람직한 지환족 폴리이소시아네이트로는 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트가 포함된다.
- [0036] 적합한 방향지방족 폴리이소시아네이트의 특정 예들로는 m-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, p-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, 1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,3-크실릴렌 디이소시아네이트 등이 포함된다. 바람직한 방향지방족 폴리이소시아네이트는 테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트이다.
- [0037] 적합한 방향족 폴리이소시아네이트의 예들로는 4,4'-디페닐메틸렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 이들의 이성질체, 나프탈렌 디이소시아네이트 등이 포함된다. 바람직한 방향족 폴리이소시아네이트는 톨루엔 디이소시아네이트이다.
- [0038] 활성 수소 함유 화합물
- [0039] 용어 "활성 수소 함유"는 활성 수소원이고 하기 반응을 통해 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 화합물을 칭한다: $-NCO + H-X \rightarrow -NH-C(=O)-X$. 적합한 활성 수소 함유 화합물의 예들로는 폴리올, 폴리티올 및 폴리아민을 포함하나 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본원에서 사용되는 용어 "알킬렌 옥사이드"는 2 내지 10개의 탄소원자를 지닌 알킬렌 옥사이드 및 치환된 알킬렌 옥사이드 둘 모두를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 활성 수소 함유 화합물은 건조 중량을 기준으로 하여, 최종 폴리우레탄 중에 폴리(알킬렌 옥사이드) 단위의 약 12 중량% 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 60 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 50 중량%를 차지하는 충분한 양의 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄를 지닌다. 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위의 약 50 중량% 이상, 바람직하게는 약 70 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 90 중량% 이상은 폴리(에틸렌 옥사이드)를 포함하고, 측쇄 폴리(알킬렌 옥사이드) 단위의 나머지는 프로필렌 옥사이드, 테트라메틸렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, 알릴 글리시딜 에테르, 스티렌 옥사이드 등 및 이의 혼합물과 같은, 3 내지 약 10 개의 탄소원자를 지닌 알킬렌 옥사이드 및 치환된 알킬렌 옥사이드 단위를 포함한다. 용어 "최종 폴리우레탄"은 예비중합체의 형성 이후, 하기에 보다 자세히 기술되는 바와 같은 사슬 연장 단계 이후에 생성되는 폴리우레탄을 의미한다.
- [0041] 이러한 활성 수소 함유 화합물은 최종 폴리우레탄의 건조 중량을 기준으로 하여, 주쇄(주사슬) 중 약 25 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 15 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 5 중량% 미만의 폴리(에틸렌 옥사이드) 단위

를 제공하는 것이 바람직한 데, 그 이유는 주쇄 폴리(에틸렌 옥사이드) 단위가 수분산형 폴리우레탄 분산액에서 폴리우레탄 입자의 팽창을 야기시키는 경향이 있으며, 또한 폴리우레탄 분산액으로부터 제조된 물품의 사용시 인장강도(in-use tensile strength)를 낮추는 데 기여하기 때문이다. 바람직하게는, 측쇄 단위의 양은 (i) 측쇄 단위의 분자량이 약 600 g/몰 미만인 경우 약 30 중량% 이상이며, (ii) 측쇄 단위의 분자량이 약 600 내지 약 1,000 g/몰인 경우 약 15 중량% 이상이며, (iii) 측쇄 단위의 분자량이 약 1,000 g/몰을 초과한 경우 약 12 중량% 이상이다. 이러한 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄를 지닌 활성 수소 함유 화합물의 혼합물은 이러한 측쇄를 지니지 않는 활성 수소 함유 화합물과 함께 사용될 수 있다.

[0042] 바람직하게는, 본 발명의 폴리우레탄은 그 중에 반응된, 상기 측쇄를 지니지 않으며, 일반적으로 약 50 내지 약 10,000 g/몰, 바람직하게는 약 200 내지 약 6,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 약 300 내지 약 3,000 g/몰의 광범위한 분자량 범위를 갖는 하나 이상의 활성 수소 함유 화합물을 지닌다. 상기 측쇄를 지니지 않는 적합한 활성 수소 함유 화합물은 하기에 기술되는 임의의 아민 및 폴리올을 포함한다.

[0043] 용어 "폴리올"은 분자 당 평균 약 2개 이상의 히드록실기를 지닌 임의의 고분자량 생성물을 의미한다. 본 발명에서 사용될 수 있는 이러한 폴리올의 예로는 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에테르 폴리올과 같은 고급 중합성 폴리올, 뿐만 아니라 폴리히드록시 폴리에스테르 아마이드, 히드록실 함유 폴리카프로락톤, 히드록실 함유 아크릴 인터폴리머(interpolymer), 히드록실 함유 에폭시드, 폴리히드록시 폴리카르보네이트, 폴리히드록시 폴리아세탈, 폴리히드록시 폴리티오에테르, 폴리실록산 폴리올, 에톡실화된 폴리실록산 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올 및 수소화된 폴리부타디엔 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 할로겐화된 폴리에스테르 및 폴리에테르 등 및 이의 혼합물을 포함한다. 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리실록산 폴리올, 및 에톡실화된 폴리실록산 폴리올이 바람직하다.

[0044] 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄는 당업자들에게 공지되어 있는 방법에 의해 이러한 폴리올에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄를 지닌 활성 수소 함유 화합물은 US 특허 제3,905,929호(참고문헌으로 본원에서 전체적으로 인용)에 기술된 바와 같이 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄를 지닌 디올을 포함한다. 또한, US 특허 제5,700,867호(참고문헌으로 본원에서 전체적으로 인용)는 컬럼 4, 제35행 내지 컬럼 5, 제45행에서 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄를 혼입시키는 방법을 교시하고 있다. 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄를 지닌 바람직한 활성 수소 함유 화합물은 테구사-골드슈미트(Degussa-Goldschmidt)로부터 테고머(Tegomer) D-3403으로서 시판되는, 트리메틸올 프로판 모노에톡실레이트 메테르 에테르이다.

[0045] 폴리에스테르 폴리올은 일반적으로 유기 폴리카르복실산 또는 이의 무수물을 화학량론적으로 과량의 디올과 반응시켜 제조된 에스테르화 생성물이다. 이 반응에 사용하기에 적합한 폴리올의 예로는 폴리(글리콜 아디페이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 오르쏘프탈산 폴리올, 설폰화된 및 포스포화된 폴리올 등 및 이의 혼합물이 포함된다.

[0046] 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 데 사용되는 디올로는 알킬렌 글리콜, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-, 1,3-, 1,4- 및 2,3-부틸렌 글리콜, 헥산 디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 및 그 밖의 글리콜, 예컨대, 비스페놀-A, 시클로헥산 디올, 시클로헥산 디메탄올 (1,4-비스-히드록시메틸시클로헥산), 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 디메레이트 디올, 히드록실화된 비스페놀, 폴리에테르 글리콜, 할로겐화된 디올 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 바람직한 디올로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 헥산 디올, 및 네오펜틸 글리콜이 포함된다.

[0047] 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 데 사용되기에 적합한 카르복실산으로는 디카르복실산 및 트리카르복실산 및 무수물, 예를 들어, 말레산, 말레산 무수물, 숙신산, 글루타르산, 글루타르산 무수물, 아디프산, 수베르산, 피멜산, 아젤라산, 세박산, 클로렌드산, 1,2,4-부탄-트리카르복실산, 프탈산, 프탈산의 이성질체, 프탈산 무수물, 푸마르산, 올레산과 같은 이량체 지방산 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 데 사용되기에 바람직한 폴리카르복실산으로는 지방족 또는 방향족 이염기 산이 포함된다.

[0048] 바람직한 폴리에스테르 폴리올은 디올이다. 바람직한 폴리에스테르 디올로는 폴리(부탄디올 아디페이트); 헥산 디올 아디프산 및 이소프탈산 폴리에스테르, 예컨대 헥산 아디페이트 이소프탈레이트 폴리에스테르; 헥산 디올 네오펜틸 글리콜 아디프산 폴리에스테르 디올, 예를 들어, 피오탄(Piothane) 67-3000 HNA(Panolam Industries) 및 피오탄 67-1000 HNA; 뿐만 아니라 프로필렌 글리콜 말레산 무수물 아디프산 폴리에스테르 디올, 예를 들어, 피오탄 50-1000 PMA; 및 헥산 디올 네오펜틸 글리콜 푸마르산 폴리에스테르 디올, 예를 들어, 피오탄 67-500

HNF가 포함된다. 다른 바람직한 폴리에스테르 디올로는 루코플렉스(Rucoflex®) S1015-35, S1040-35, 및 S-1040-110(Bayer Corporation)이 포함된다.

- [0049] 폴리에테르 디올은 폴리에스테르 디올에 대해 전체 또는 부분적으로 치환될 수 있다. 폴리에테르 폴리올은 (A) 폴리에스테르 폴리올을 제조하기 위해 언급된 물 또는 디올과 같은, 반응성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물을, (B) 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 테트라히드로푸란, 에피클로로히드린 등 및 이의 혼합물과 같은 알킬렌 옥사이드와 반응시킴으로써 공지되어 있는 방법으로 수득된다. 바람직한 폴리에테르로는 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리테트라히드로푸란, 및 폴리(에틸렌 글리콜)과 폴리(프로필렌 글리콜)의 공중합체가 포함된다.
- [0050] 폴리카르보네이트로는 (A) 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 등 및 이의 혼합물과 같은 디올을, (B) 디페닐카르보네이트 또는 포스겐과 같은 디아릴카르보네이트와 반응시킴으로써 수득된 것들이 포함된다.
- [0051] 폴리아세탈로는 (A) 포름알데히드 등과 같은 알데히드와, (B) 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 예복실화된 4,4'-디히드록시-디페닐디메틸메탄, 1,6-헥산디올 등과 같은 글리콜과의 반응으로부터 제조될 수 있는 화합물들이 포함된다. 또한, 폴리아세탈은 환형 아세탈의 중합반응에 의해 제조될 수 있다.
- [0052] 또한, 폴리에스테르 폴리올의 제조에 유용한 상술된 디올은 이소시아네이트 말단 예비중합체를 제조하기 위한 추가 반응물로서 사용될 수 있다.
- [0053] 또한, 장쇄 폴리올 대신에, 장쇄 아민이 이소시아네이트 말단 예비중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 적합한 장쇄 아민으로는 (A) 다염기 포화된 및 불포화된 카르복실산 또는 이들의 무수화물과, (B) 다가 포화 또는 불포화 아미노알코올, 디아민, 폴리아민 등 및 이의 혼합물과의 반응으로부터 수득된 우세하게 선형인 축합물과 같은 폴리에스테르 아미드 및 폴리아미드가 포함된다.
- [0054] 디아민 및 폴리아민은 전술한 폴리에스테르 아미드 및 폴리아미드를 제조하기에 유용한 바람직한 화합물이다. 적합한 디아민 및 폴리아민으로는 1,2-디아미노에탄, 1,6-디아미노헥산, 2-메틸-1,5-헵탄디아민, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 1,12-디아미노도데칸, 2-아미노에탄올, 2-[(2-아미노에틸)아미노]-에탄올, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산(이소포론 디아민 또는 IPDA), 비스-(4-아미노시클로헥실)-메탄, 비스-(4-아미노-3-메틸-시클로헥실)-메탄, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,2-프로필렌디아민, 히드라진, 우레아, 아미노산 히드라지드, 세미카르브아지도카르복실산의 히드라지드, 비스-히드라지드 및 비스-세미카르브아지드, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 펜타에틸렌 헥사민, N,N,N-트리스-(2-아미노에틸)아민, N-(2-피페라지노에틸)-에틸렌 디아민, N,N'-비스-(2-아미노에틸)-피페라진, N,N,N'-트리스-(2-아미노에틸)에틸렌 디아민, N-[N-(2-아미노에틸)-2-아미노에틸]-N'-(2-아미노에틸)-피페라진, N-(2-아미노에틸)-N'-(2-피페라지노에틸)-에틸렌 디아민, N,N-비스-(2-아미노에틸)-N-(2-피페라지노에틸)아민, N,N-비스-(2-피페라지노에틸)-아민, 폴리에틸렌 이민, 이미노비스프로필아민, 구아니딘, 멜라민, N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판 디아민, 3,3'-디아미노벤지딘, 2,4,6-트리아미노피리미딘, 폴리옥시프로필렌 아민, 테트라프로필렌펜타민, 트리프로필렌테트라민, N,N-비스-(6-아미노헥실)아민, N,N'-비스-(3-아미노프로필)에틸렌 디아민, 및 2,4-비스-(4'-아미노벤질)-아닐린 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 바람직한 디아민 및 폴리아민으로는 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산 (이소포론 디아민 또는 IPDA), 비스-(4-아미노시클로헥실)-메탄, 비스-(4-아미노-3-메틸시클로헥실)-메탄, 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 및 펜타에틸렌 헥사민 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 다른 적합한 디아민 및 폴리아민으로는 제파민(Jeffamine®) D-2000 및 D-4000이 포함되며, 이들은 분자량만 다른 아민 말단 폴리프로필렌 글리콜이며, 헌츠만 케미컬 컴퍼니(Huntsman Chemical Company)로부터 시판되는 것들이다.
- [0055] 예비중합체 중 이소시아네이트와 활성 수소의 비
- [0056] 예비중합체 중 이소시아네이트와 활성 수소의 비는 일반적으로 약 1.3/1 내지 약 2.5/1, 바람직하게는 약 1.5/1 내지 약 2.1/1, 더욱 바람직하게는 약 1.7/1 내지 약 2/1의 범위이다.
- [0057] 하나 이상의 가교가능한 작용기를 지닌 화합물
- [0058] 하나 이상의 가교가능한 작용기를 지닌 화합물로는 카르복실, 카르보닐, 아민, 히드록실, 및 히드라지드기 등 및 이러한 기의 혼합물을 지닌 화합물들이 포함된다. 이러한 임의의 화합물의 통상적인 양은 건조 중량을 기준으로 하여, 최종 폴리우레탄의 g 당 약 1 밀리당량 이하, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.5 밀리당량, 더욱 바

람직하게는 약 0.1 내지 약 0.3 밀리당량이다.

[0059] 이소시아네이트 말단 예비중합체에 혼입시키기에 바람직한 단량체는 화학식 $(HO)_xQ(COOH)_y$ 을 지닌 히드록시-카르복실산으로, 여기에서 Q는 1 내지 12개의 탄소원자를 지닌 직쇄형 또는 분지형 탄화수소 라디칼이며, x 및 y는 1 내지 3이다. 이러한 히드록시-카르복실산의 예들로는 시트르산, 디메틸올프로판산(DMPA), 디메틸올 부탄산(DMBA), 글리콜산, 락트산, 말산, 디히드록시말산, 타르타르산, 히드록시피발산 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 디히드록시-카르복실산이 더욱 바람직하며, 디메틸올프로판산(DMPA)이 가장 바람직하다.

[0060] 가교가능성(crosslinkability)을 제공하는 그 밖의 적합한 화합물로는 티오글리콜산, 2,6-디히드록시벤조산 등 및 이의 혼합물이 포함된다.

[0061] 촉매

[0062] 이소시아네이트 말단 예비중합체의 형성은 촉매를 사용하지 않고 달성될 수 있다. 그러나, 몇가지 예에서는 촉매 사용이 바람직하다. 적합한 촉매의 예들로는 주석 옥토에이트, 디부틸 주석 디라우레이트, 및 트리에틸아민 및 비스-(디메틸아미노에틸) 에테르와 같은 3차 아민 화합물, β, β' -디모르폴리노디에틸 에테르와 같은 모르폴린 화합물, 비스무트 카르복실레이트, 아연 비스무트 카르복실레이트, 철(III) 클로라이드, 칼륨 옥토에이트, 칼륨 아세테이트, 및 에어 프로덕츠(Air Products)사로부터 다브코(DABCO®)(디아자비스클로[2.2.2]옥탄)가 포함된다. 바람직한 촉매로는 2-에틸헥산산과 주석 옥토에이트의 혼합물, 예를 들어, 엘프 아토켄 노스 아메리카(Elf Atochem North America)로부터의 파스캣(FASCAT®) 2003이다. 사용되는 촉매의 양은 일반적으로 예비중합체 반응물의 총중량의 약 5 내지 약 200 ppm(parts per million)이다.

[0063] 예비중합체 중화

[0064] 웬던트 카르복시기를 지닌 예비중합체의 선택적 중화는 카르복시기를 카르복실레이트 음이온으로 전환시켜 수-분산력 증진 효과를 지닌다. 적합한 중화제로는 3차 아민, 금속 수산화물, 암모늄 수산화물, 포스핀, 및 당업자들에게 공지되어 있는 그 밖의 작용제가 포함된다. 트리에틸 아민(TEA), 디메틸 에탄올아민(DMEA), N-메틸 모르폴린 등 및 이의 혼합물과 같은 3차 아민 및 수산화암모늄이 바람직하다. 1차 또는 2차 아민은 사슬 연장 공정을 방해하지 않도록 충분히 장애되어 있는 경우라면, 3차 아민 대신에 사용될 수 있는 것으로 인지된다.

[0065] 사슬연장제

[0066] 사슬연장제로서, 물, 평균 약 2개 이상의 1차 및/또는 2차 아민기를 지닌 무기 또는 유기 폴리아민, 폴리알코올, 우레아, 또는 이의 조합물 중 하나 이상이 본 발명에 사용하기에 적합하다. 사슬연장제로서 사용하기에 적합한 유기 아민으로는 디에틸렌 트리아민(DETA), 에틸렌 디아민(EDA), 메타-크실릴렌디아민(MXDA), 아미노에틸 에탄올아민(AEEA), 2-메틸헥탄 디아민 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 또한, 본 발명을 실시하는 데 적합한 것으로는 프로필렌 디아민, 부틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 시클로헥실렌 디아민, 페닐렌 디아민, 톨릴렌 디아민, 3,3-디클로로벤지덴, 4,4'-메틸렌-비스-(2-클로로아닐린), 3,3-디클로로-4,4-디아미노 디페닐메탄, 설폰화된 1차 및/또는 2차 아민 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 적합한 무기 아민으로는 히드라진, 치환된 히드라진, 및 히드라진 반응 생성물 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 적합한 폴리알코올로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 부탄디올, 헥사디올 등 및 이의 혼합물과 같은 2 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소원자를 지닌 것들이 포함된다. 적합한 우레아로는 우레아 및 이의 유도체 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 히드라진이 바람직하며, 가장 바람직하게는 히드라진이 수중 용액으로서 사용된다. 사슬연장제의 양은 일반적으로 유효한 이소시아네이트를 기준으로 하여, 약 0.5 내지 약 0.95 당량 범위이다.

[0067] 중합체 분지화

[0068] 중합체의 분지도(degree of branching)는 유리할 수 있지만, 높은 인장강도를 유지하고 크립(creep) 저항성을 향상시키는데, 즉 신장 후에 원래 길이 또는 이에 근접한 길이로 회복하는 데 요구되는 것은 아니다. 이러한 분지도는 예비중합체 단계 또는 연장 단계 동안에 달성될 수 있다. 연장 단계 동안에 분지화시키기 위해서는, 사슬 연장제 DETA가 바람직하지만, 평균 약 2개 이상의 1차 및/또는 2차 아민기를 지닌 그 밖의 아민도 사용될 수 있다. 예비중합체 단계 동안 분지화시키기 위해서는, 트리메틸올 프로판(TMP) 및 평균 약 2개 이상의 히록실기를 지닌 그 밖의 폴리올이 사용되는 것이 바람직하다. 분지화 단량체는 중합체 주쇄의 약 4 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0069] 가소제

[0070] 본 발명의 폴리우레탄은 가소제의 존재하에 제조될 수 있다. 가소제는 예비중합체 제조 또는 분산 동안 임의 시간에 첨가되거나, 폴리우레탄의 제조 동안 또는 제조 후 폴리우레탄에 첨가될 수 있다. 당해 공지되어 있는 가소제는 WIPO 특허출원공개 WO 02/08327 A1(참고문헌으로 본원에서 전체적으로 인용)에 열거된 것들과 같이 특정 폴리우레탄과의 상용성 및 최종 조성물의 요망되는 특성과 같은 파라미터에 따라 본 발명에서 사용하기 위해 선택될 수 있다. 예를 들어, 폴리에스테르 가소제는 폴리에스테르-계열 폴리우레탄과 보다 상용성인 경향이 있다. 성분의 작용기와 반응하는 반응성 가소제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 에폭시기가 각각 아민화된 화합물 및 히드록실화된 화합물과 같이 다른 화합물과 반응하는 반응성 가소제에 존재될 수 있다. 에틸렌계 불포화기는 에틸렌계 불포화를 지닌 화합물과 반응하는 반응성 가소제에 존재될 수 있다. 또한, 가소제는 폴리우레탄에 난연성과 같은 특정 특성을 부여하거나, 최종사용시(end-use) 퍼스널 케어(personal care) 제품에서 습윤화, 에멀전화, 연화(conditioning), 및 UV 흡수와 같은 특정 특성을 증진시키기 위해 선택될 수 있다. 가소제는 일반적으로 폴리우레탄의 건조 중량을 기준으로 하여, 약 2 중량% 내지 약 100 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 30 중량%로 사용된다. 가소제의 최적의 양은 당업자들에게 공지되어 있는 바와 같이 특정 적용에 따라 결정된다.

[0071] 적합한 가소제로는 아디프산, 아젤라산, 벤조산, 시트르산, 이량체 산, 푸마르산, 이소부티르산, 이소프탈산, 라우르산, 리놀레산, 말레산, 말레산 무수물, 멜리스산, 미리스탄산, 올레산, 팔미트산, 인산, 프탈산, 리시놀산, 세박산, 스테아르산, 숙신산, 1,2-벤젠디카르복실산 등 및 이의 혼합물과 같은 산 및 무수물의 에스테르 유도체가 포함된다. 또한, 에폭시화된 오일, 글리세롤 유도체, 파라핀 유도체, 설펜산 유도체 등 및 이의 혼합물 및 상술된 유도체가 적절하다. 이러한 가소제의 특정 예들로는 디에틸헥실 아디페이트, 헵탈 노닐 아디페이트, 디이소데실 아디페이트, 샌티사이저(Santicizer) 시리즈로서 솔루시아(Solutia)에 의해 시판되는 아디프산 폴리에스테르, 디카프릴 아디페이트, 디메틸 아젤레이트, 디에틸렌 글리콜 디벤조에이트 및 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트(예를 들어, 노베온 인코포레이티드(Noveon, Inc.)의 K-플렉스®(K-Flex) 에스테르), 폴리에틸렌 글리콜 디벤조에이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노이소부티레이트 벤조에이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디이소부티레이트, 메틸(또는 에틸, 또는 부틸) 프탈릴 에틸 글리콜레이트, 트리에틸 시트레이트, 디부틸 푸마레이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디이소부티레이트, 메틸 라우레이트, 메틸 리놀레이트, 디-n-부틸 말레이트, 트리카프릴 트리멜리테이트, 헵탈 노닐 트리멜리테이트, 트리아이소데실 트리멜리테이트, 트리아이소노닐 트리멜리테이트, 이소프로필 미리스테이트, 부틸 올레이트, 메틸 팔미테이트, 트리크레실 포스페이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 프탈레이트, 옥틸 데실 프탈레이트, 디이소데실 프탈레이트, 헵탈 노닐 프탈레이트, 디운데실 프탈레이트, 디트리데실 프탈레이트, 디시클로헥실 프탈레이트, 디페닐 프탈레이트, o-프탈산의 n-부틸벤질 에스테르와 같은 부틸 벤질 프탈레이트, 이소데실 벤질 프탈레이트, 알킬 (C₇/C₉) 벤질 프탈레이트, 디메톡시에틸 프탈레이트, 7-(2,6,6,8-테트라메틸-4-옥사-3-옥소-노닐) 벤질 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 세바케이트, 부틸 리시놀레이트, 디메틸 세바케이트, 메틸 스테아레이트, 디에틸 숙시네이트, 1,2-벤젠디카르복실산의 부틸 페닐메틸 에스테르, 에폭시화된 아미노유, 글리세롤 트리아세테이트, 약 40% 내지 약 70% CI를 지닌 클로로파라핀, o,p-톨루엔설펜아미드, N-에틸 p-톨루엔 설펜아미드, N-시클로헥실 p-톨루엔 설펜아미드, 설펜아미드-포름알데히드 수지 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 당업자들에게 공지되어 있는 그 밖의 적합한 가소제로는 피마자유, 해바라기씨유, 콩유, 방향족 원유 축합물, 부분적으로 수소화된 테르페닐, 실리콘 가소제, 예컨대 디메티콘 코폴리올 에스테르, 디메티코놀 에스테르, 실리콘 카르복실레이트, 게르베트(guerbet) 에스테르 등이 단독으로서 또는 다른 가소제와 함께 혼합물로서 포함된다.

[0072] 디벤조에이트 에스테르는 보다 유해한 성분에 대한 대체물로서 퍼스널 케어 제품에 특히 중요하다. 디벤조에이트 에스테르는 막 탄력성을 증가시키고 건조된 막의 내습성을 개선시킨다. 적합한 디벤조에이트 에스테르로는 전술된 것 뿐만 아니라 스펙트럼의 UVC 밴드 또는 영역에서 UV(자외선) 방사선을 흡수하는 것으로 알려져 있는 바람직한 p-아미노벤조산(PABA) 에스테르가 포함된다. UV 방사선은 결국에는 주름, 검버섯, 및 심지어 피부암을 유발시킬 수 있다.

[0073] 가장 해로운 UV 방사선은 3개 밴드로 나누어 질 수 있다: UVA, UVB, 및 UVC. UVA(약 320 내지 약 400 nm)는 진피에 침투하여 피부의 "엘라스틱 물질"을 손상시킨다(예를 들어, 햇볕화상 또는 태닝(tanning)). UVB(280-320 nm)는 일반적으로 UV 방사선의 가장 유해한 형태로, 햇볕화상의 1차적 원인이고 피부암을 야기시키는 것으로 알려져 있다. UVC(약 200 내지 약 280 nm)는 가장 짧고, 가장 강력한 것으로, UVB 보다 더욱 해로운 것으로 여겨지지만 오존층에 의해 대부분 여과되어 지구 표면에 도달하지 못한다. UVC 밴드는 대부분 오존층에 의해 여과되어 이하에 기술되는 다른 두개 밴드 만큼 쉽게 지구 표면에 도달하지 못한다. 가소제는 모든 UV 밴드에

서 방사선 노출을 감소시키기 위해 하기에 기술된 선스크린(sunscreen)과 함께 퍼스널 케어 제품에 효과적일 수 있다.

[0074] 적합한 반응성 가소제의 예들로는 트리알릴 트리멜리테이트(TATM), 스테파놀(Stepanol) PD-200LV((1) 불포화 오일과, (2) 스테판 컴패니(Stepan Company)의 *o*-프탈산과 디에틸렌 글리콜의 폴리에스테르 디올 반응 생성물의 혼합물) 등 및 이의 혼합물과 같은 에틸렌계 불포화도를 지닌 조성물 및 혼합물이 포함된다. 그 밖의 적합한 반응성 가소제로는 셸 케미컬 컴패니(Shell Chemical Company)의 헬옥시 개질화제(Heloxyl[®] Modifier) 505(피마자유의 폴리글리시딜 에테르) 및 헬옥시 개질화제(Heloxyl[®] Modifier) 71 (이랑체 산 디글리시딜 에테르) 등 및 이의 혼합물과 같은 특정 단일작용성 및 다작용성 글리시딜 에테르를 포함하는 에폭시화된 가소제가 포함된다.

[0075] 적합한 난연제 가소제의 예들로는 올브라이트 및 윌슨 아메리카스(Albright & Wilson Americas)사의 플리아브락(Pliabrac[™]) TCP(트리카크레실 포스페이트), 플리아브락(Pliabrac[™]) TXP(트리카크실레닐 포스페이트), 안티블라제(Antiblaze[™]) N(환형 포스페이트 에스테르), 안티블라제(Antiblaze[™]) TXP(타르산, 크레졸, 크실릴, 페놀 포스페이트), 및 안티블라제(Antiblaze[™]) 524(트리카크실릴 포스페이트); 그레이트 레이크스 케미컬스(Great Lakes Chemicals)사의 파이어마스터(Firemaster[™]) BZ 54(할로겐화된 아릴 에스테르); 염소화된 비페닐, 2-에틸헥실 디페닐 포스페이트, 이소테실 디페닐 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 크레실 디페닐 포스페이트, *p*-*t*-부틸페닐 디페닐 포스페이트, 트리페닐 포스파이트 등으로 예시되는 환형 포스페이트, 포스파이트, 및 포스페이트 에스테르와 같은 인 계열 가소제가 포함된다. 인 계열 가소제의 그 밖의 예들로는 올브라이트 및 윌슨 아메리카스사의 안티블라제(Antiblaze[™]) 100(클로로 알킬 디포스페이트 에스테르)와 같은 염소화된 알킬 포스페이트 에스테르; 트리부틸 포스페이트, 트리-2-에틸헥실 포스페이트, 및 트리이소옥틸 포스파이트와 같은 알킬 포스페이트 및 포스파이트; 트리부톡시 에틸포스페이트와 같은 그 밖의 유기포스페이트 및 유기포스파이트; 염소화된 디포스페이트 및 염소화된 폴리포스포네이트와 같은 그 밖의 포스페이트 및 포스포네이트 등이 포함된다. 또한, 혼합물이 사용될 수 있다.

[0076] 적합한 습윤화, 에멀전화 및 연화 가소제의 예들로는 올레쓰(oleth)-2 포스페이트, 올레쓰-3 포스페이트, 올레쓰-4 포스페이트, 올레쓰-10 포스페이트, 올레쓰-20 포스페이트, 세테쓰(ceteth)-8 포스페이트, 세테아레쓰(cetareth)-5 포스페이트, 세테아레쓰-10 포스페이트, PPG 세테쓰-10 포스페이트 등 및 이의 혼합물과 같은 알킬옥실화된 지방산 알코올 포스페이트 에스테르가 포함된다.

[0077] 분산액의 제조를 위한 그 밖의 첨가제

[0078] 당업자들에게 널리 공지되어 있는 기타 첨가제가 본 발명의 분산액의 제조에서 보조제로 사용될 수 있다. 이러한 첨가제로는 계면활성제, 안정화제, 소포제, 향균제, 항산화제, UV 흡수제, 카르보디이미드 등이 포함된다. 본 발명의 분산액은 일반적으로 총 고형물을 약 20 중량% 이상, 바람직하게는 약 25 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 30 중량% 이상 지닌다.

[0079] 적용의 개요

[0080] 본 발명의 수분산형 폴리우레탄 분산액은 당업자들에게 널리 공지되어 있는 방법(다른 중합체 및 물질과 함께 블렌딩하는 것을 포함)에 의해 처리되어 탁월한 통기성, 즉, 투습율("MVTR")을 지닌 코팅 및 막 및 그 밖의 물품을 제조할 수 있다. 적합한 MVTR은 일반적으로 약 500 g/m²/24 시간 이상, 바람직하게는 약 600 g/m²/24 시간 이상, 더욱 바람직하게는 약 700 g/m²/24 시간 이상의 입위 MVTR이다. 용어 "통기가능한"은 본원에서 탁월한 MVTR을 의미하는 것으로 사용된다. 마찬가지로, 용어 "통기성"은 특정 조성물 또는 물품에 대해 MVTR로 표시되어 사용되며, 보다 구체적으로는 우수함(약 500 g/m²/24 시간 초과) 또는 열등함(약 500 g/m²/24 시간 미만)으로서 기술된다.

[0081] 활성화제, 경화제, 스타박솔(Stabaxol[™]) P200과 같은 안정화제, 착색제, 염료, 중화제, 점증제, 비반응성 및 반응성 가소제, 디(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르(DPM)와 같은 유착제, 왁스, 슬립제 및 이형제, 향균제, 플루로닉(Pluronic[™]) F68-LF 및 이게팔(IGEPAL[™]) CO630 및 실리콘 계면활성제와 같은 계면활성제, 금속, 항산화제, UV 안정화제, 오존화방지제 등과 같은 첨가제는 당업자들에게 공지되어 있는 바와 같이 본 발명의 분산액의 최종 생성물로의 공정 전 및/또는 동안 임의로 필요에 따라 첨가될 수 있다. 첨가제는 적당하게 사용하여 물품을 제조하거나 (예를 들어, 함침, 포화, 분무, 코팅 등에 의해), 종이, 부직포 물질, 직물, 가죽, 목재, 콘크리트, 석조, 금속, 가옥 포장재 및 기타 건물 소재, 유리섬유, 중합체 물품, 개인 보호 장비(예를 들어, 마스크, 의료용 커튼 및 가운을 포함하는 유해 물질 보호용 의류 및 소방대원의 분기 기어) 등과 같은 다공성 및

비다공성 기재를 처리하기 위해 필요에 따라 사용될 수 있다. 적용 분야는 종이 및 부직포; 섬유 소재; 막, 판, 복합물, 및 그 밖의 물품; 잉크 및 인쇄 결합제; 플록(flock) 및 그 밖의 접착제; 및 스킨 케어, 헤어 케어, 및 네일 케어 제품과 같은 퍼스널 케어 제품; 가죽 및 종자 적용 등을 포함한다.

[0082] 카펫 뿐만 아니라 옷감, 실내 장식품, 텐트, 천막 등에서 사용되는 직물을 포함하는 임의의 섬유 소재가 당업자들에게 공지되어 있는 방법에 의해 본 발명의 조성물에 의해 코팅되거나 함침되거나, 다르게 처리될 수 있다. 적합한 직물로는 직조 또는 비직조되거나, 니팅되거나, 천연, 합성 또는 재생된 섬유류, 연사 및 블렌드가 포함된다. 적합한 직물의 예들로는 셀룰로오스 아세테이트, 아크릴 물질, 양모, 면, 황마, 아마포, 폴리에스테르, 폴리아미드, 재생된 셀룰로오스(레이온) 등이 포함된다.

[0083] 본 발명의 조성물은 접착제로서 사용되거나 당업자들에게 공지되어 있는 접착제 타입을 보강시키거나 보충하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 특정 접착 특성은 이소시아네이트의 형태 및 양; 폴리올(들)의 형태, 양 및 분자량; 및 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄 단위의 양을 달리함으로써 달성될 수 있다. 다른 성분들과의 혼합은 당업자들에게 의해 용이하게 이해될 것이다.

[0084] 그 밖의 중합체와 중합체 분산액의 블렌딩

[0085] 본 발명의 수분산형 폴리우레탄 분산액 및 최종 (건조) 폴리우레탄은 당업자들에게 공지되어 있는 방법에 의해 상업적 중합체 및 중합체 분산액과 혼합될 수 있다. 이러한 중합체 및 분산액으로는 WIPO 특허출원공개 WO 02/02657호(참고문헌으로 본원에서 전체적으로 인용)에서 기술된 것들이 포함된다. 블렌딩은 분산액 또는 에멀전의 간단한 기계적 혼합에 의해, 또는 예비중합체를 이미 제조된 분산액 또는 다른 중합체의 에멀전에 분산시킴으로써 수행되어 다양한 구조의 복합체 또는 혼성물을 형성시킬 수 있다. 이러한 다른 중합체 및 중합체 분산액으로는, 천연 고무, 아크릴로니트릴 및/또는 스티렌과의 부타디엔 함유 공중합체를 포함하는 컨쥬게이트된 디엔 함유 중합체(예를 들어, 노베온 인코포레이티드의 하이카(Hycar[®]) 니트릴 공중합체 에멀전 및 SBR 공중합체 에멀전), 폴리클로로부타디엔(네오프렌), 수소화된 스티렌-부타디엔 트리블록(triblock) 공중합체(예를 들어, 쉘 케미컬 컴퍼니의 크라톤(Kraton[™]) 공중합체), 클로로설폰화된 폴리에틸렌(예를 들어, E.I. 듀폰트(duPont)의 하이팔론(Hypalon[™]) 중합체), 에틸렌 공중합체(예를 들어, EPDM 공중합체), 아크릴산 및/또는 메타크릴산 에스테르 공중합체(예를 들어, 노베온 인코포레이티드의 하이카(Hycar[®]) 아크릴 공중합체), 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드 공중합체(예를 들어, 노베온 인코포레이티드의 바이카(Vycar[®]) 공중합체), 폴리이소부틸렌, 폴리우레탄(예를 들어, 노베온 인코포레이티드의 산큐어(Sancure[®]) 폴리우레탄), 폴리우레아, 및 폴리(우레탄-우레아)가 포함된다. 이 중 바람직한 조성물은 아크릴 공중합체 및 폴리우레탄을 포함하는 것들이다.

[0086] 적합한 조성물로는 참고문헌으로 본원에서 전체적으로 인용되는 하기 US 특허에서 기술된 것들이 포함된다. 예를 들어, US 특허 제4,920,176호는 니트릴 고무(NBR) 라텍스를 제조하기 위한 에멀전 중합에 관한 것이다. 일반적으로, 니트릴 라텍스는 부타디엔, 아크릴로니트릴, 및 아크릴산 또는 메타크릴산의 중합된 단위를 포함한다. 중합체의 특성을 변화시키거나 개선시키기 위해 추가의 공단량체가 포함될 수 있다. 이들로는 비닐 피리딘, 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 단량체, 클로로부타디엔, 가교제, 및 스티렌 단량체 등이 포함된다.

[0087] 또한, 문헌[D. P. Tate and T. W. Bethea, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 2, p.537]의 종설에는 컨쥬게이트된 디엔의 중합체 및 공중합체, 예컨대, 부타디엔 러버(BR), 아크릴레이트-부타디엔 러버(ABR), 클로로프렌 러버(CR), 이소프렌 러버(IR), 및 스티렌-부타디엔 러버(SBR)가 기재되어 있다.

[0088] 미국특허 제4,292,420호 및 제6,020,438호는 비닐 클로라이드 라텍스를 제조하기 위한 에멀전 중합에 관한 것이다. 강성(rigid) 폴리비닐클로라이드는 가소제, 예컨대, 프탈레이트 및 포스페이트 에스테르를 사용함으로써, 또는 비닐 클로라이드를 비닐 클로라이드를 지닌 연성 공중합체가 되게 하는 "연성(soft)" 단량체(내부 가소화 단량체라 칭함)로 공중합시킴으로써 연화될 수 있다. 그러한 "연성" 단량체는 장쇄 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르, 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 아크릴아미드, 및 메타크릴아미드를 포함하며, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 비닐 프로피오네이트, 및 n-옥틸아크릴아미드 등에 의해 예시된다.

[0089] 미국특허 제6,017,997호는 수분산형 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리(우레탄-우레아) 분산액("PUD")의 제조에 관한 것이다. 일반적으로 PUD는 디올, 디아민, 또는 디올 및 디아민 둘 모두와 함께 디이소시아네이트 및 친수성 잔기의 중합된 단위를 포함한다. 그러나, 네 개의 단위 모두가 2 초과인 예비중합 작용가(즉, 반응성 기의 수)를 지닐 수 있다. 디이소시아네이트는 지방족, 예컨대, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4

(또는 -1,3)-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 비스-(4-이소시아네이토시클로헥실)-메탄, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 비스-(4-이소시아네이토-3-메틸-시클로헥실)-메탄, 및 테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트 등일 수 있다. 또한, 디이소시아네이트는 방향족, 예컨대, 2,4-디이소시아네이토 톨루엔, 2,6-디이소시아네이토 톨루엔, 및 4,4'-디이소시아네이토 디페닐 메탄 등일 수 있다.

[0090] 퍼스널 케어 적용

[0091] 본 발명의 수분산형 폴리우레탄 분산액은 NMP의 존재에 대한 부정적인 고객 인식으로 인해 퍼스널 케어 조성물에, 특히, 스킨 케어 제품, 예컨대, 화장품에 바람직하다. 수분산형 폴리우레탄 분산액은 퍼스널 케어 제형에서 막 형성제로서 사용되어 하기와 같은 바람직한 특성을 제공한다: 내수성 또는 내습성, 광택, 및 선스크린 활성제의 보다 양호한 퍼짐성, 등. 그러한 분산액은 퍼스널 케어 제품, 예컨대, 데일리 스킨 케어 제품(화장품, 립밤(lip balms), 보습제, 아이 래쉬 라이너(eye-lash liners), 립스틱, 립밤, 및 선스크린 등), 뿐만 아니라, 네일 케어 제품, 및 헤어 케어 제품 등에 도입될 수 있다. 그러한 퍼스널 케어 제품은 로션, 젤, 스프레이, 스틱, 압축된 액체, 및 액체 현탁액 등일 수 있다.

[0092] 퍼스널 케어 조성물은 본 발명의 수분산형 폴리우레탄 분산액을 포함하며, 국소적으로 허용되는 상과 혼합되고, 선택적으로 이와 추가로 반응한다. 용어 "국소적으로 허용되는 상"은 본원에 기재된 가스화된 수분산형 폴리우레탄 분산액과 조합되는(및 때로는 이와 반응하는), 바람직한 퍼스널 케어 조성물에 적합한, 임의의 액체 또는 고체 성분의 임의의 조합을 의미한다. 그러한 임의 성분은 본 기술 분야의 전문가에게는 공지되어 있는 하나 이상의 광범위하게 다양한 성분, 예컨대, 킬레이터, 컨디셔너, 희석제, 방향제, 보습용 스킨 또는 헤어 컨디셔너, 윤활제, 수분 차단제/연화제, 중화제, 불투명화제(opacifier), 약제학적 활성제, 보존제, 용매, 퍼짐 보조제(spreading aid), 선스크린, 계면활성제, 컨디셔닝 중합체, 비타민, 및 점도조절제/에멀전화제 등, 뿐만 아니라, 퍼스널 케어 조성물의 특성을 증진시키고 유지시키기 위한 다양한 그 밖의 임의 성분을 포함할 수 있다. 이러한 성분을 이용하는 스킨 케어 조성물의 예로는 본원에서 참조로 인용되는 미국특허 제5,073,372호, 제5,380,528호, 제5,599,549호, 제5,874,095호, 제5,883,085호, 제6,013,271호, 및 제5,948,416호에 기재된 조성물이 포함된다. 또한, 그러한 성분은 공지되어 있는 문헌, 예컨대, 문헌[Mitchell C. Schlossman, The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Volumes I and II, Allured Publishing Corporation, 2000]에 상세히 기재되어 있다.

[0093] 적합한 킬레이터로는 EDTA (에틸렌 디아민 테트라아세트산) 및 이의 염, 예컨대, 이나트륨 EDTA, 시트르산 및 이의 염, 및 시클로헥스트린 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 적합한 킬레이터는 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.001 중량% 내지 약 3 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 1중량%로 포함된다.

[0094] 희석제, 예컨대 물(중중 탈이온수)이 사용될 수 있으며, 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 5중량% 내지 약 99중량%, 바람직하게는, 약 20 중량% 내지 약 99 중량%로 포함된다.

[0095] 적합한 보습용 스킨 및/또는 헤어 컨디셔너로는 알란토인; 피롤리돈카르복실산 및 이의 염; 히알루론산 및 이의 염; 소르브산 및 이의 염; 우레아: 라이신, 아르기닌, 시스테인, 구아니딘, 및 그 밖의 아미노산; 폴리히드록시알코올, 예컨대, 글리세린, 프로필렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 헥산트리올, 에톡시디글리콜, 디메티콘 코폴리올, 및 소르비톨, 및 이의 에스테르; 폴리에틸렌 글리콜; 글리콜산 및 글리콜레이트 염(예를 들어, 암모늄 및 4차 알킬 암모늄); 락트산 및 락테이트 염(예를 들어, 암모늄 및 4차 알킬 암모늄); 당 및 전분; 당 및 전분 유도체(예를 들어, 알콕실화된 글루코스); D-판테놀; 락타미드 모노에탄올아민; 아세타미드 모노에탄올아민; 등, 및 이의 혼합물이 포함된다. 바람직한 보습제로는 C₃-C₆ 디올 및 트리올, 예컨대, 글리세린, 프로필렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 헥산트리올, 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 그러한 적합한 보습제는 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는, 약 2 중량% 내지 약 8 중량%, 더욱 바람직하게는, 약 3 중량% 내지 약 5 중량%로 포함된다.

[0096] 적합한 윤활제로는 휘발성 실리콘, 예컨대, 환형 또는 선형 폴리디메틸실록산 등이 포함된다. 환형 실리콘내의 규소 원자의 수는 바람직하게는 약 3 내지 약 7개, 더욱 바람직하게는, 4 또는 5개 이다. 예를 들어, 휘발성 실리콘, 즉, 환형 및 선형 실리콘 둘 모두가 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corporation)으로부터 다우 코닝(Dow Corning) 344, 345 및 200 유체로서; 유니온 카바이드(Union Carbide)로부터 실리콘(Silicone) 7202 및 실리콘 7158로서; 및 스타우퍼 케미컬(Stauffer Chemical)로부터 SWS-03314로서 입수할 수 있다.

[0097] 적합한 선형 휘발성 실리콘은 일반적으로 점도가 25°C에서 약 5 cP 미만이지만, 환형 휘발성 실리콘은 일반적으

로 점도가 25℃에서 약 10 cP이다. 용어 "휘발성"은 실리콘이 측정 가능한 증기압을 지님을 의미한다. 휘발성 실리콘에 대한 설명은 본원에서 참조로 인용되는 문헌[Todd and Byers, "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics", *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, January 1976, pp. 27-32]에 기재되어 있다. 다른 적합한 윤활제로는 폴리디메틸실록산 검, 아미노실리콘, 페닐실리콘, 폴리디메틸 실록산, 폴리디에틸실록산, 폴리메틸 페닐실록산, 폴리디메틸실록산 검, 폴리페닐 메틸 실록산 검, 아모디메티콘, 트리메틸실록시아모디메티콘, 및 디페닐-디메틸 폴리실록산 검 등이 포함된다. 또한, 윤활제의 혼합물이 사용될 수 있다. 이러한 적합한 윤활제는 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.10 중량% 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%로 포함된다.

[0098] 적합한 수분 차단제 및/또는 연화제로는 광유; 스테아르산; 지방산 알코올, 예컨대, 세틸 알코올, 세테아릴 알코올, 미리스틸 알코올, 베헤닐 알코올, 및 라우릴 알코올; 아세틸화된 라놀린 알코올중의 세틸 아세테이트, 이소스테아릴 벤조에이트, 디카프릴릴 말레에이트, 카프릴산 및 카프르산 트리글리세라이드; 바셀린, 라놀린, 코코 버터, 셰어 버터(shea butter), 밀납왁스 및 이의 에스테르; 에톡실화된 지방산 알코올 에스테르, 예컨대, 세테아레스-20(cetareth-20), 올레쓰-5(oleth-5), 및 세테쓰-5(ceteth-5); 아보카도 오일 또는 글리세라이드; 참기름 또는 글리세라이드; 잇꽃 유 또는 글리세라이드; 해바라기씨유 또는 글리세라이드; 식물의 종자유; 휘발성 실리콘 오일; 비휘발성 연화제 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 적합한 비휘발성 연화제로는 지방산 및 지방산 알코올 에스테르, 고도로 분지된(highly branched) 탄화수소, 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 이러한 지방산 및 지방산 알코올 에스테르로는 데실 올레에이트, 부틸 스테아레이트, 미리스틸 미리스테이트, 옥틸도데실 스테아로일스테아레이트, 옥틸히드록시스테아레이트, 디-이소프로필 아디페이트, 이소프로필 미리스테이트, 이소프로필 팔미테이트, 에틸 헥실 팔미테이트, 이소데실 네오펀타노에이트 C₁₂-C₁₅ 알코올 벤조에이트, 디에틸 헥실 말레에이트, PPG-14 부틸 에테르 및 PPG-2 미리스틸 에테르 프로피오네이트, 세테아릴 옥타노에이트, 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 적합한 고도로 분지된 탄화수소로는 이소헥사데칸 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 그러한 적합한 수분 차단제 및/또는 연화제는 단독으로 또는 조합된 형태로 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 바람직하게는, 약 2 중량% 내지 약 15 중량%, 더욱 바람직하게는 약 3 중량% 내지 약 10 중량%로 포함된다.

[0099] 적합한 중화제로는 트리에탄올아민, 아미노메틸 프로판올, 수산화암모늄, 수산화나트륨, 그 밖의 알칼리 수산화물, 붕산염, 인산염, 피로인산염, 코카민, 올레아민, 디이소프로판올아민, 디이소프로필아민, 도데실아민, PEG-15 코카민, 모르폴린, 테트라키스(히드록시프로필)에틸렌디아민, 트리아미노아민, 트리에탄올아민, 트리에틸아민, 트로메타민 (2-아미노-2-히드록시메틸-1,3-프로판디올) 등, 및 이의 혼합물이 포함된다. 이러한 적합한 중화제는 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0 중량% 내지 약 3 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%로 포함된다.

[0100] 적합한 불투명화제로는 글리콜 지방산 에스테르; 알콕실화된 지방산 에스테르; 지방산 알코올; 수소화된 지방산, 왁스 및 오일; 카올린; 마그네슘 실리케이트; 이산화티탄; 실리카; 등, 및 이의 혼합물이 포함된다. 이러한 적합한 불투명화제는 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 중량% 내지 약 8 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 6 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%로 포함된다.

[0101] 본 발명에 유용한 적합한 약제학적 활성제로는 국소 투여되어 임의의 바람직한 국소 또는 전신 효과를 유도하기에 적합한 임의의 화학 물질, 재료 또는 화합물이 포함된다. 그러한 활성제로는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 항생제, 항균제, 진통제(예를 들어, 이부프로펜, 아세틸 살리실산, 나프록센, 등), 항히스타민제, 소염제, 항소양제, 해열제, 마취제, 진단제, 호르몬제, 항진균제, 항미생물제, 피부성장 증진제, 안료 개질제, 향증식제, 향건선제, 레티노이드, 여드름 방지 약물(예를 들어, 벤조일 퍼옥시드, 황, 등), 항암제, 광치료제, 및 각질용해제(예를 들어, 레소르시놀, 살리실산, 등), 등, 및 이의 혼합물이 포함된다. 이러한 약제학적 활성제는 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%로 포함된다.

[0102] 적합한 보존제로는 폴리메톡시 비환형 옥사졸리딘, 메틸파라벤, 프로필파라벤, 에틸파라벤, 부틸파라벤, 벤조산 및 벤조산의 염, 벤질트리아졸, DMDM 히단토인(또한, 1,3-디메틸-5,5-디메틸 히단토인으로서 공지됨), 이미다졸리디닐 우레아, 페녹시에탄올, 페녹시에틸파라벤, 메틸이소티아졸리논, 메틸클로로이소티아졸리논, 벤조이소티아졸리논, 트리클로산, 소르빈산, 살리실산염, 등, 및 이의 혼합물이 포함된다. 이러한 적합한 보존제는 일반

적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 중량% 내지 약 1.5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 약 1 중량%로 포함된다.

[0103] 적합한 퍼짐 보조제로는 히드록시프로필 메틸셀룰로오스, 소수성으로 개질된 셀룰로오스 물질, 크산탄 검, 카시아 검, 구아 검, 로커스트 빈 검, 다양한 알콕시화도(degree of alkoxylation)의 디메티콘 코폴리올, 질화붕소, 탈크, 등, 및 이의 혼합물이 포함된다. 이러한 적합한 퍼짐 보조제는 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 2.0 중량%로 포함된다.

[0104] 적합한 선스크린이 안전하고 광보호적으로 효과적인 양으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 선스크린으로는 문헌[Segarin et al., *Cosmetics Science and Technology*, at Chapter VIII, pages 1890 et seq. seq., as well as 64 Fed. Reg. 27666-27693 (May 21, 1999)]에 기재된 선스크린이 포함된다. 적합한 특정 선스크린제로는, 예를 들어, p-아미노벤조산 및 이의 염 및 유도체 (에틸, 이소부틸, 글리세틸 에스테르; p-디메틸아미노벤조산; 2-에틸헥실-N,N-디메틸아미노벤조에이트); 안트라닐레이트 (즉, o-아미노벤조에이트; 메틸, 옥틸, 아밀, 멘틸, 페닐, 벤질, 페닐에틸, 리날릴, 테르피닐, 및 사이코헥세닐 에스테르); 살리실레이트(옥틸, 아밀, 페닐, 벤질, 멘틸, 글리세틸, 및 디프로필렌글리콜 에스테르); 신남산 유도체 (에틸헥실-p-메톡시; 멘틸 및 벤질 에스테르, 페닐 신나모니트릴; 부틸 신나모일 피루베이트); 디히드록시신남산 유도체 (움벨리페론, 메틸움벨리페론, 메틸아세토-움벨리페론); 트리히드록시신남산 유도체 (에스쿨레틴, 메틸에스쿨레틴, 다프네틴, 및 글루코시드, 에스쿨린(esculin) 및 다프닌(daphnin)); 탄화수소 (디페닐부타디엔, 스틸벤); 디벤잘아세톤, 벤잘아세토페논; 나프톨설포네이트 (2-나프톨-3,6-디설포산 및 2-나프톨-6,8-디설포산의 나트륨염); 디히드록시-나프토산 및 이의 염; o- 및 p-히드록시비페닐디설포네이트; 코우마린 유도체 (7-히드록시, 7-메틸, 3-페닐); 디아졸(2-아세틸-3-브로모인디azole, 페닐 벤즈옥사졸, 메틸 나프톡사졸, 다양한 아릴 벤조티아졸); 퀴닌 염(비설페이트, 설페이트, 클로라이드, 올레이트, 및 탄네이트); 퀴놀린 유도체 (8-히드록시퀴놀린 염, 2-페닐 퀴놀린); 히드록시메톡시-치환된 벤조페논; 요산 및 빌로우르산(vilouric acid); 탄닌산 및 이의 유도체 (예를 들어, 헥사에틸에테르); (부틸 카르비틸) (6-프로필 피페로닐) 에테르; 히드로퀴논; 벤조페논 (옥시벤존, 설이소벤존, 디옥시벤존, 벤조레소르시놀, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 옥타벤존; 4-이소프로필디벤조일메탄; 부틸메톡시디벤조일메탄; 옥토크틸렌; 4-이소프로필-디벤조일메탄; 및 캄포(camphor) 유도체, 예컨대, 메틸벤질리덴 또는 벤질리덴 캄포; 등, 및 이의 혼합물이 포함된다. 그 밖의 선스크린으로는 무기 선블록, 예컨대, 이산화티탄 (미분된 이산화티탄, 0.03 미크론), 산화아연, 실리카, 산화철 및 이산화철, 등, 및 이들의 서로간의 혼합물 및 상기된 유기 선스크린과의 혼합물이 포함된다. 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 이들 무기 재료는 유해한 UV, 가시광선, 및 적외선을 반사, 산란, 및 흡수함으로써 선스크리닝(sunscreening)의 이점을 제공하는 것으로 이해된다. 특히 유용한 선스크린은 에틸헥실-p-메톡시신나메이트, 옥틸 살리실레이트 및 벤조페논으로서, 단독으로, 혼합물로서, 또는 물리적 선스크린 이산화티탄과 혼합되는 선스크린이다.

[0105] 용어 "안정하고 광보호적으로"는 조성물이 적용될 때 광으로부터 보호되기에 충분하지만, 피부 반응과 같은 어떠한 부작용을 유발할 수 있는 만큼은 아닌 선스크린의 양을 의미한다. 적합한 선스크린은 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.5 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 30 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%로 포함된다. 정확한 양은 선택된 선스크린 및 요구되는 자외선 차단 지수(Sun Protection Factor: SPF)에 따라 달라질 것이다.

[0106] SPF는 홍반에 대한 선스크린의 일반적으로 사용되는 광보호 척도이다. 이러한 수치는 다른 파라미터, 즉, 최소 홍반성 노출량(minimal erythema dose: MED)으로부터 유도된다. MED는 지연된 홍반 반응을 유발할 수 있는 특정의 파장에서 최소 노출량으로서 정의된다. MED는 피부에 도달하는 에너지의 양 및 조사선에 대한 피부의 반응성을 나타낸다. 특정의 광보호제의 SPF는 보호된 피부의 MED를 비보호된 피부의 MED로 나눔으로써 얻어진다. SPF가 높으면 높을수록 일광화상을 보호하는데 있어서 더욱 더 효과적이다. SPF 값은 1 MED를 나타내기 전에 선스크린을 사용함으로써 몇배 더 오래(피부가 보호되지 않은 사람에 비해서) 일광 아래에서 머무를 수 있는 지를 알려준다. 예를 들어, 6 SPF의 선스크린을 사용하면, MED를 받기 전까지 사람이 일광 아래에서 6배 더 오래 머무를 수 있게 한다. 선스크린의 SPF 값이 증가함에 따라서, 피부 태닝(tanning)의 진행 가능성이 보았다. 시판중의 선스크린 제품은 SPF 값이 2 내지 50에 달한다.

[0107] 적합한 계면활성제로는 광범위하게 다양한 비이온성, 양이온성, 음이온성, 및 양쪽성 계면활성제, 예컨대, 문헌

[McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition (1986), Allured Publishing Corporation]; 및 미국특허 제3,755,560호, 제4,421,769호, 제4,704,272호, 제4,741,855호, 제4,788,006호, 및 제5,011,681호에 기재된 계면활성제가 포함된다. 적합한 계면활성제의 예로는 실리콘 에스테르, 알킬 및 알케닐 설페이트; 알킬 및 알케닐 에톡실화된 설페이트 (바람직하게는 1 내지 약 10의 평균 에톡실화도를 지님); 숙신나메이트 계면활성제, 예컨대, 알킬설포숙신나메이트 및 설포숙신산의 디알킬 에스테르; 이세티온산의 중화된 지방산 에스테르; 및 알킬 및 알케닐 설포네이트, 예컨대, 올레핀 설포네이트 및 베타-알콕시 알칸 설포네이트; 등이 포함된다. 알킬 및 알케닐 설페이트 및 알킬 및 알케닐 에톡실화된 설페이트, 예컨대, 에톡실화도가 1 내지 약 6, 더욱 바람직하게는 1 내지 약 4인 C₁₂-C₁₈ 설페이트 및 에톡실화된 설페이트의 나트륨 및 암모늄 염, 예컨대, 라우릴 설페이트 및 라우레트 (3.0) 설페이트 나트륨 3-도데실아미노프로피오네이트; 미국특허 제 2,658,072호의 교시에 따라서 도데실아민을 나트륨 이세티오네이트와 반응시킴으로써 제조된 것과 같은 N-알킬 타우린; 미국특허 제2,438,091호의 교시에 따라서 제조된 것과 같은 N-고급 알킬 아스파르트산; 및 상품명 "미라놀(Miranol)"로 시판되고 미국특허 제2,528,378호에 기재된 제품; 등이 바람직하다. 그 밖의 적합한 계면활성제로는 알킬 (바람직하게는 C₆ -C₂₂ 및 더욱 바람직하게는 C₈ -C₁₂) 암포글리시네이트; 알킬 (바람직하게는 C₆ -C₂₂ 및 더욱 바람직하게는 C₈ -C₁₂) 암포프로피오네이트; 등이 포함된다. 또한, 혼합물이 사용될 수 있다.

[0108] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 양쪽성 계면활성제로는 지방족 4차 암모늄, 포스포늄, 및 설포늄 화합물의 유도체로서 광범위하게 기재된 것들이 포함되며, 여기에서 지방족 라디칼은 직쇄 또는 분쇄일 수 있고, 지방족 치환기 중 하나는 약 8 내지 18개의 탄소원자를 함유하며, 다른 치환기는 음이온성 수분산성 증진 기, 예컨대, 카르복시, 설포네이트, 설페이트, 포스페이트, 및 포스포네이트, 등을 함유한다. 양쪽성이온의 부류에는 알킬 아미노 설포네이트, 알킬 베타인 및 알킬 아미도 베타인, 스테아르아미도 프로필 디메틸 아민, 디에틸 아미노 에틸 스테아르아미드, 디메틸 스테아르아민, 디메틸 소이아민, 소이아민, 미리스틸 아민, 트리테실 아민, 에틸 스테아릴아민, N-탈로우프로판 디아민, 에톡실화된 (5 몰 에틸렌 옥사이드) 스테아릴아민, 디히드록시 에틸 스테아릴아민, 및 아라키딜베헤닐아민, 등이 포함된다. 또한, 혼합물이 사용될 수 있다. 이러한 적합한 계면활성제는 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 중량% 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 25 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 15 중량%로 포함된다.

[0109] 적합한 점도 조절제로는 이소프로필 알코올, 에탄올, 소르비톨, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디메틸 에테르, 및 부틸렌 글리콜, 등 및 이의 혼합물이 포함된다. 이러한 적합한 점도 조절제는 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 중량% 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 40 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%로 포함된다.

[0110] 스킨 컨디셔닝 중합체로는 4차화된 구아 검, 4차화된 셀룰로오스 물질, 폴리쿼터늄 4, 폴리쿼터늄 7, 폴리쿼터늄 10, 폴리쿼터늄 11, 폴리쿼터늄 39, 및 폴리쿼터늄 44, 등, 및 이의 혼합물이 포함된다. 이러한 적합한 컨디셔닝제는 일반적으로 본 발명의 스킨 케어 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 중량% 내지 약 3 중량%, 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 2 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 0.5중량%로 포함된다.

[0111] 또한, 다양한 비타민이 본 발명의 조성물에 포함될 수 있다. 적합한 비타민으로는 비타민 A, 비타민 B, 비오틴, 판토텐산, 비타민 C, 비타민 D, 비타민 E, 토크페롤 아세테이트, 레티닐 팔미테이트, 및 마그네슘 아스코르빌 포스페이트, 등 및 이의 유도체 및 혼합물이 포함된다.

[0112] 적합한 점도 개질제/에멀전화제로는 천연, 반-합성, 및 합성 중합체가 포함된다. 천연 및 개질된 천연 중합체의 예로는 크산탄 검, 셀룰로오스 물질, 개질된 셀룰로오스 물질, 전분, 및 폴리사카라이드 등이 포함된다. 합성 중합체의 예로는 가교된 폴리아크릴레이트, 알칼리 팽윤성 에멀전 아크릴레이트 공중합체, 및 소수성으로 개질된 알칼리 팽윤성 공중합체 및 소수성으로 개질된 비이온성 폴리우레탄, 등이 포함된다. 또한, 혼합물이 사용될 수 있다. 이러한 적합한 점도 개질제/에멀전화제는 단독으로 또는 조합으로서, 일반적으로 본 발명의 퍼스널 케어의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 약 3 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%로 포함된다.

[0113] 그 밖의 임의 성분이 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 특성을 유지시키고 증진시키기 위해서 사용될 수 있다. 그러한 임의 성분으로는 다양한 산화방지제, 미용 목적에 적합한 제제, 예컨대, 방향제, 안료 및 착색제 등이 포함된다.

- [0114] 이하 실시예를 본원에 기재된 본 발명을 보다 상세하게 예시할 목적으로 기재한다. 그러나, 실시예는 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않으며, 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위에 의해서 정의될 것이다.
- [0115] **실시예**
- [0116] 실시예에서 사용된 화합물
- [0117] DBA = 에어프러덕츠 앤드 케미컬스(Air Products and Chemicals)로부터의 디부틸아민
- [0118] 데포(DeeFo) 97-3 = 울트라 어디티브스(Ultra Additives)로부터의 소포제
- [0119] 데포 XHD-47J = 울트라 어디티브스 인코포레이티드(Ultra Additives Inc.)로부터의 소포제
- [0120] 데스모듀어 W(Desmodur W) = 바이엘 코포레이션(Bayer Corporation)으로부터의 1,1'-메틸렌-비스-(4-이소시아네이트 시클로헥산)
- [0121] 알드리치 케미컬 컴패니, 인코포레이티드(Aldrich Chemical Company, Inc.)로부터의 디에탄올아민
- [0122] DF-58 = 에어 프러덕츠 앤드 케미컬스로부터의 소포제
- [0123] 다우 코닝(Dow Corning)으로부터의 다우(Dow) 345 실리콘 오일
- [0124] DMPA = 지오 스페셜티 케미컬스 인코포레이티드(Geo Specialty Chemicals Inc.)로부터의 디메틸올프로판산
- [0125] 파스캣(FASCAT)[®] 2003 = 엘프 아토켄 노쓰 아메리카(Elf Atochem North America)로부터의 2-에틸헥산산 및 주석 옥토에이트
- [0126] HCl = 제이. 티. 베이커(J.T. Baker)로부터의 염산
- [0127] 하이카(Hycar)[®] 2671 = 노베온, 인코포레이티드(Noveon, Inc.)로부터의 아크릴 에멀전 공중합체
- [0128] 히드라진 용액 = 바이엘 코포레이션으로부터의 수중의 35 중량% 용액
- [0129] IPDI = 바이엘 코포레이션으로부터의 이소포론 디이소시아네이트
- [0130] KF-6001 = 신 에츠(Shin Etsu)로부터의 히드록실 말단 폴리메틸실록산 트리블록 공중합체
- [0131] MDI = 4,4'-디페닐메틸렌 디이소시아네이트
- [0132] MPEG 550 = 다우 케미컬 컴패니로부터의 카르보왁스[™] 센트리[™](Carbowax[™] Sentry[™]) 메톡시폴리에틸렌 글리콜 550 (수평균 MW = 550)
- [0133] MPEG 2000 = 다우 케미컬 컴패니로부터의 카르보왁스[™] 센트리[™](Carbowax[™] Sentry[™]) 메톡시폴리에틸렌 글리콜 2000 (수평균 MW = 2000)
- [0134] 폴리 G-2177 = 아치 케미컬(Arch Chemical)로부터의 폴리에틸렌 글리콜 (평균 MW = 1450)
- [0135] PPG-1025 = 바이엘 코포레이션으로부터의 폴리프로필렌 글리콜 (평균 MW = 1025)
- [0136] PPG-2025 = 바이엘 코포레이션으로부터의 폴리프로필렌 글리콜 (평균 MW = 2025)
- [0137] 프린트리트 PM(Printrite PM) = 노베온, 인코포레이티드로부터의 폴리우레탄 결합성 증점제
- [0138] PTHF 1000 = 바스프(BASF)로부터의 폴리테트로히드로푸란 (평균 MW = 1,000)
- [0139] PTHF 2000 = 바스프(BASF)로부터의 폴리테트로히드로푸란 (평균 MW = 2,000)
- [0140] 루코플렉스 S-102-210(Rucoflex S-102-210) = 바이엘 코포레이션으로부터의 폴리(부탄디올 아디페이트)
- [0141] 해바라기씨 오일 = 리포 케미컬스(Lipo Chemicals)로부터의 리포볼 선(Lipovol Sun)
- [0142] TDI = 바이엘 코포레이션으로부터의 톨루엔 디이소시아네이트
- [0143] 테고머 D-3403(Tegomer D-3403) = 데구사-골드슈미트(Degussa-Goldschmidt)로부터의 트리메틸올 프로판 모노에톡실레이트 메틸 에테르 (수평균 MW = 1,220)

- [0144] TMP = 셀라네즈(Celanese)로부터의 트리메틸올프로판
- [0145] 신 에츠로부터의 X-22-160AS 실리콘
- [0146] 67-1000 HNA = 파놀람 인더스트리스(Panolam Industries)로부터의 헥산 네오펜틸 아디페이트 폴리에스테르(평균 MW = 1,000)
- [0147] 67-3000 HNA = 파놀람 인더스트리스로부터의 헥산 네오펜틸 아디페이트 폴리에스테르(평균 MW = 3,000)
- [0148] 70-500 HAI = 파놀람 인더스트리스로부터의 헥산 아디페이트 이소프탈레이트 폴리에스테르(평균 MW = 500)
- [0149] 500 DI = 파놀람 인더스트리스로부터의 디에틸렌 글리콜 이소프탈레이트 폴리에스테르 (평균 MW = 500)
- [0150] 시험 방법
- [0151] 1. 투습율(MVTR). 8 oz. 유리병(glass jar)에 약 150g의 폴리우레탄 분산액을 첨가하고, 이어서 증점된 폴리우레탄을 제조하기 위해 약 5g의 프린트리트 PM을 가함으로써 시험을 위한 실시예의 각각의 분산액을 제조하였다. (분산액 및 프린트리트 PM의 실제 양은 나이프 코팅(knife coating) 용도를 위해 충분한 점도를 달성하도록 각각 약 145-160 g 및 약 4.5-6.0g 범위내에서 달라졌다.) 혼합물을 증점화가 최대로 될 때까지(이는 일반적으로 약 10 내지 15분 동안 소요되었다) 1-인치 머린 임펠러(marine impeller)가 장착된 카프라모 RZR50 (Caframo RZR50) 실험용 교반기를 사용하여 교반하였다.
- [0152] 각각의 코팅된 직물 샘플을 테스트fabrics 인코포레이티드(Testafabrics Inc.)로부터의 약 18 인치 x 10 인치 스와치(swatch)의 스타일 306A 필라멘트 나일론 6,6 세미-둘 타페타(Style 306A Filament Nylon 6,6 Semi-Dull Taffeta)를 사용하여 제조하였다. 이러한 스와치를 스프링이 있는 핀 프레임에 고정하고 신장시켜서 직물에 장력을 가하였다. 박층 코팅(일반적으로 약 0.15 내지 0.20 oz./야드²)의 증점화된 폴리우레탄 분산액을 플로팅/타이트 나이프(floating/tight knife)를 사용하여 신장된 직물의 이용가능한 전체 표면에 도포하였다. 전체 어셈블리(핀 프레임 및 장착되고, 신장되고, 코팅된 스와치)를 212°F의 순환식 에어 오븐에서 건조될 때까지 두었다(일반적으로 약 5 내지 약 15분). 직물(여전히 핀 프레임상에 구비됨)을 알루미늄 프레임 상의 상승된 유리판 위에서 신장시켰다. 2 mm 두께의 증점화된 폴리우레탄 분산액을 버드 어플리케이터(Bird applicator)를 사용하여, 일반적으로 직물 위에서 2회 상기 어플리케이터를 드로우잉(drawing)시켜 도포하였다. 핀 프레임을 다시 212°F의 순환식 공기 오븐에 넣고 건조시켰다. 건조된 직물(위가 코팅됨)을 핀 프레임으로부터 제거하고, 약 300°F에서 추가로 5분 동안 건조시켰다(가교제가 사용되는 경우 가교를 포함). 최종 건조된 시험 시편(코팅된 직물)은 일반적으로 약 0.5 내지 약 1.25 oz./야드²의 건조된 폴리우레탄 코팅을 지녔다.
- [0153] 하기 공정을 사용하여 각각의 건조된 코팅 시험 시편에 대한 막을 통과하는 투습율(Moisture Vapor Transmission Rate 또는 MVTR)을 측정하였다. 4oz. 볼 메이슨 병(Ball mason jar)에 탈염수를 병 상부의 1/2 인치 이내까지 충전시켰다. 병입구를 실리콘 그리스로 코팅하였다. 3 인치 x 3 인치 시험 시편 (병 입구의 직경 보다 큼)을, 시편의 코팅된(시험되는 폴리우레탄을 이용)측이 병의 내측에 접하게 하여, 그리스 코팅된 병 입구에 걸쳐 두었다. 시험 시편을 환형 개구를 지니는 개스킷 스크류탑 리드(gasketed screwtop lid)를 사용하여 병 입구를 가로질러 록킹시켰다. 완전한 어셈블리(병, 물, 개스킷, 리드 및 시험 시편)를 정량하고 공조실(conditioned room) (약 72°F 및 50% 상대습도)에 두었다. 환풍기를 이용하여 적합한 시간 간격(일반적으로 24 시간)으로 분당 약 500-575의 공기 흐름 속도(linear feet per minute)로 병을 가로질러 공기를 불어 넣었다. 병을 입위시켜서, 시험 시편을 입위 MVTR 시험으로서 병 내측의 물 위 습한 대기에 노출시켰다. 전체 어셈블리를 적합한 시간 간격을 두고 다시 정량하고, 투습율을 시간 단위당 수증기에 노출된 시험 시편의 제곱 미터당 손실된 물의 그램(g)(일반적으로 그램/제곱 미터/24시간 또는 g/m²/24 시간)으로 계산하였다.
- [0154] 2. 브룩필드 점도(Brookfield Viscosity). 브룩필드 점도 시험을 20rpm 및 약 77°F에서 브룩필드 RV 점도계 및 스피들 #3 내지 #6 (점도에 따라서)을 사용하여 수행하였다.
- [0155] 실시예 1 내지 34에 대한 MVTR 시험 결과의 개요
- [0156] 실시예 1 내지 14로부터의 각각의 폴리우레탄을 입위 투습율(MVTR)에 대해서 시험하고, 시험 결과를 표 1에서 상응하는 실시예 1 내지 14로 요약하였다. 실시예 1은 열등한 통기성(약 500g/m²/24시간 미만)을 지닌 코팅을 제조하는데 있어서의 본 발명의 최소 요건 보다 낮은 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량의 효과를 입증하고 있다. 실시예 2 내지 14는 우수한 통기성(약 500 g/m²/24 시간 초과)을 갖는 본 발명의 코팅을 제조하는 데 유

용한 것으로 밝혀진 폴리우레탄 분산액이 제조됨을 입증하고 있다.

- [0157] 실시예 15 내지 17은 폴리우레탄 주쇄에 폴리(에틸렌 옥사이드) 단위의 양이 본 발명의 범위 밖에 있기 때문에, 만족스럽지 못한 결과(각각, MVTR 시험 동안의 직물로부터의 코팅의 박리, 층화된 분산액, 및 과도한 점도)가 나타났다.
- [0158] 실시예 18 내지 25 및 27은 우수한 통기성(약 500 g/m²/24 시간의 초과)을 갖는 본 발명의 코팅을 제조하는 데 유용한 것으로 밝혀진 폴리우레탄 분산액이 제조됨을 입증하고 있다.
- [0159] 실시예 26은 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 분자량 및 양이 각각 600g/mol 및 30중량% 미만(건조된 폴리우레탄 중량을 기준으로 하여)이기 때문에, 열등한 통기성(약 500 g/m²/24 시간의 미만)을 갖는 코팅을 제조하는 폴리우레탄 분산액이 제조됨을 입증하고 있다.
- [0160] 실시예 28은 본 발명의 폴리우레탄을 아크릴 공중합체와 블렌딩하여 아크릴 공중합체 단독에 비해 우수한 통기성을 갖는 조성물이 제조됨을 입증하고 있다. 이러한 블렌드는 통기가능한 직물 코팅을 제조하는 데 이용될 수 있다.
- [0161] 실시예 29 및 30은 본 발명의 폴리우레탄 에멀전을, 각각 아크릴 공중합체 에멀전 및 니트릴 공중합체 에멀전과 배합하여 우수한 통기성의 본 발명의 조성물을 갖는 하이브리드 코팅을 제조하는 데 사용될 수 있는 안정한 콜로이드성 혼합물이 제조됨을 입증하고 있다.
- [0162] 실시예 31 및 32는 보습제, 치료 성분 및 영양 성분 등에 대한 전달 비히클로서 통기가능한 퍼스널 케어 코팅을 제조하는데 유용한 분산액이 제조됨을 입증하고 있다.
- [0163] 실시예 33 및 34는 고도로 통기가능한 조성물을 제조하는데 유용한 분산액(방향족 폴리올로부터)이 제조됨을 입증하고 있다.

[0164] **실시예 1**

[0165] 예비중합체 단계

[0166] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 364g의 PTHF1000 및 60g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 177g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 30분 후에 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷(blanket)하에서 3 시간 동안 교반하였다. 잔류 이소시아네이트(NCO)는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 5.2%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 170°F로 냉각시켰다.

[0167] 연장 단계

[0168] 예비중합체(500g)를 65°F에서 750g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 20분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 16g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.

[0169] 분산액 특성: 전체 고형물 = 40.2중량%, pH = 5.4, 브룩필드 점도 = 20cP, 입도 = 205nm.

[0170] **실시예 2**

[0171] 예비중합체 단계

[0172] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 335g의 PTHF1000 및 90g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 175g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 40분 후에 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 3 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 4.8%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 165°F로 냉각시켰다.

[0173] 연장 단계

[0174] 예비중합체(500g)를 65°F에서 750g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 20분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 13g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.

[0175] 분산액 특성: 전체 고형물 = 40.6중량%, pH = 5.5, 브룩필드 점도 = 25cP, 입도 = 140nm.

- [0176] **실시예 3**
- [0177] 예비중합체 단계
- [0178] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 307g의 PTHF1000 및 120g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 173g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 40분 후에 2 방울의 파스캣® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 3 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 4.6%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 165°F로 냉각시켰다.
- [0179] 연장 단계
- [0180] 예비중합체(500g)를 65°F에서 750g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 20분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 17g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.
- [0181] 분산액 특성: 전체 고형물 = 40.8중량%, pH = 5.5, 브룩필드 점도 = 50cP, 입도 = 112nm.
- [0182] **실시예 4**
- [0183] 예비중합체 단계
- [0184] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 320g의 PTHF1000 및 154g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 121g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 40분 후에 2 방울의 파스캣® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 4 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 3.1%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 145°F로 냉각시켰다.
- [0185] 연장 단계
- [0186] 예비중합체(500g)를 70°F에서 930g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 20분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 11.5g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.
- [0187] 분산액 특성: 전체 고형물 = 34.1중량%, pH = 5.1, 브룩필드 점도 = 22cP, 입도 = 86nm.
- [0188] **실시예 5**
- [0189] 예비중합체 단계
- [0190] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 222g의 PTHF1000 및 210g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 168g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 30분 후에 2 방울의 파스캣® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 3 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 4.3%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 150°F로 냉각시켰다.
- [0191] 연장 단계
- [0192] 예비중합체(500g)를 65°F에서 815g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 30분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 15g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.
- [0193] 분산액 특성: 전체 고형물 = 38.5중량%, pH = 5.8, 브룩필드 점도 = 620cP, 입도 = 136nm.
- [0194] **실시예 6**
- [0195] 예비중합체 단계
- [0196] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 166g의 PTHF1000 및 270g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 164g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 30분 후에 2 방울의 파스캣® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 3 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 4.0%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 150°F로 냉각시켰다.
- [0197] 연장 단계
- [0198] 예비중합체(500g)를 65°F에서 930g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 30분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 15g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.

- [0199] 분산액 특성: 전체 고형물 = 35중량%, pH = 6.2, 브룩필드 점도 = 840cP, 입도 = 56nm.
- [0200] **실시예 7**
- [0201] 예비중합체 단계
- [0202] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 350.9g의 PTHF-1000 및 193.6g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 255.5g의 데스모듀어 W(Desmodur W)를 첨가하였다. 반응 배치를 200°F로 가온하고, 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 배치를 200-267°F에서 약 2와 1/2 시간동안 유지시켰다. 이소시아네이트 함량은 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 4.17%로 측정되었다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 160°F로 냉각시켰다.
- [0203] 연장 단계
- [0204] 예비중합체(750g)를 77°F에서 1222g의 물에 충전시켰다. 약 1 시간 동안 교반시킨 후에, 26.43g의 히드라진 용액을 서서히 첨가하였다. 제조된 분산액은 38중량%의 이론적인 고형물 함량을 지녔다.
- [0205] **실시예 8**
- [0206] 예비중합체 단계
- [0207] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 216g의 PTHF1000 및 192g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 192g의 데스모듀어 W를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 40분 후에 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 3 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 4.7%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 170°F로 냉각시켰다.
- [0208] 연장 단계
- [0209] 예비중합체(450g)를 70°F에서 876g의 물 및 0.5g의 데포 97-3 소포제를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 1.5 시간 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 17g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.
- [0210] 분산액 특성: 전체 고형물 = 34.6중량%, pH = 5.6, 브룩필드 점도 = 130cP, 입도 = 71nm.
- [0211] **실시예 9**
- [0212] 예비중합체 단계
- [0213] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 171g의 PTHF1000 및 240g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 189g의 데스모듀어 W를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 40분 후에 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 3 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 4.1%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 200°F로 냉각시켰다.
- [0214] 연장 단계
- [0215] 예비중합체(450g)를 88°F에서 957g의 물 및 0.5g의 데포 97-3 소포제를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 5분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 2 시간 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 14g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.
- [0216] 분산액 특성: 전체 고형물 = 32.2중량%, pH = 5.8, 브룩필드 점도 = 150cP, 입도 = 84nm.
- [0217] **실시예 10**
- [0218] 예비중합체 단계
- [0219] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 102g의 PTHF 650, 17g의 PTHF 250 및 258g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 222g의 데스모듀어 W를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 30분 후에 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 2 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 5.0%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 200°F로 냉각시켰다.

다.

[0220] 연장 단계

[0221] 예비중합체(500g)를 90°F에서 971g의 물 및 0.5g의 데포 97-3 소포제를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 1.5 시간 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 19g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.

[0222] 분산액 특성: 전체 고형물 = 34.0중량%, pH = 5.5, 브룩필드 점도 = 900cP, 입도 = 30nm.

[0223] **실시예 11**

[0224] 예비중합체 단계

[0225] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 280g의 PPG 1025 및 151g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 169g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 1.5 시간 후에 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 3 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 4.7%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 140°F로 냉각시켰다.

[0226] 연장 단계

[0227] 예비중합체(500g)를 70°F에서 931g의 물 및 0.5g의 데포 97-3 소포제를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 1 시간 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 15g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.

[0228] 분산액 특성: 전체 고형물 = 35.7중량%, pH = 5.1, 브룩필드 점도 = 40cP, 입도 = 84nm.

[0229] **실시예 12**

[0230] 예비중합체 단계

[0231] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 327g의 폴리올 PPG 2025 및 154g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 121g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 혼합물을 질소 블랭킷하에서 4 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 디부틸아민 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 2.15%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 140°F로 냉각시켰다.

[0232] 연장 단계

[0233] 예비중합체(500g)를 65°F에서 931g의 물 및 1.4g의 데포 XHD-47J 소포제를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 15분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 30분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 12g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.

[0234] 분산액 특성: 전체 고형물 = 35중량%, pH = 5.7, 브룩필드 점도 = 34cP, 입도 = 76nm.

[0235] **실시예 13**

[0236] 예비중합체 단계

[0237] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 249g의 67-3000 HNA, 78g의 67-1000 HNA 및 154g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 121g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 30분 후에 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 3.5 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 3.4%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 140°F로 냉각시켰다.

[0238] 연장 단계

[0239] 예비중합체(500g)를 74°F에서 931g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 1 시간 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 12g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.

[0240] 분산액 특성: 전체 고형물 = 35중량%, pH = 5.3, 브룩필드 점도 = 22cP, 입도 = 80nm.

[0241] **실시예 14**

[0242] 예비중합체 단계

[0243] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 121g의 루코플렉스 S-102-210 및 258g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 221g의 데스모듀어 W를 충전하였다. 반응기를 210-220°F로 가열하고, 30분 후에 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷하에서 3.5 시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl에 의한 적정에 의해 5.3%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 190°F로 냉각시켰다.

[0244] 연장 단계

[0245] 예비중합체(500g)를 80°F에서 1020g의 물 및 0.5g의 데포 XHJ 소포제를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐서 충전시켰다. 혼합물을 2 시간 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 17g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐서 첨가하였다.

[0246] 분산액 특성: 전체 고형물 = 31.7중량%, pH = 6.9, 브룩필드 점도 = 300cP, 입도 = 24nm.

표 1

실시예	중량% 폴리우레탄중의 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄	입위 MVTR, g/m ² /24 시간
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

[0248] 실시예 15

[0249] 예비중합체 단계

[0250] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 380g의 Poly G-2177, 및 233g의 PPG-2025. 이후, 혼합하면서, 180g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 202°F로 가열하고, 1 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 202 내지 234°F에서 약 1시간 30분 후, 6.2g의 DMPA를 첨가하였다. 209 내지 223°F에서 추가 30분 후, 촉매 한 방울을 더 첨가하였다. 약 2 시간 초과 후, 잔류 이소시아네이트는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 4.26%로 측정되었다. 205 내지 220°F에서 약 2 시간 초과 후, 잔류 이소시아네이트는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 3.88%로 측정되었다. 반응 사이클 전반에 걸쳐 질소 블랭킷(blanket)을 사용하였다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 143°F로 냉각시켰다.

[0251] 연장 단계

[0252] 예비중합체(329g)를 58°F에서 702g의 물을 함유하는 반응 용기에 혼합하면서 서서히 충전시켰다. 소포제(0.16g의 DF-58)를 분산액에 첨가하였다. 히드라진 용액(8.03g) 및 물(639g)을 분산액에 첨가하여 전체 고형물 함량이 약 20중량%가 되게 하였다. 최종 점도는 약 5,000 내 10,000cps인 것으로 평가되었다. 중합체 주쇄 중에 폴리우레탄은 약 47%의 폴리(에틸렌 옥사이드)를 갖는 것으로 계산되었다.

[0253] 분산액을 제조하여 상기 기술된 방법을 사용하여 MVTR에 대한 시험을 개시하였다. 그러나, MVTR 시험 동안에 직물로부터 폴리우레탄 시험 샘플의 박리현상이 일어났다. 이러한 현상은 폴리우레탄 주쇄 중의 과량의 폴리(에틸렌 옥사이드)에 대한 유해한 효과를 입증하였다.

[0254] **실시예 16**

[0255] 예비중합체 단계

[0256] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 209.6g의 PPG-2025, 92.4g의 PPG-1025, 및 224.8g의 Poly G-2177. 이후, 혼합하면서, 168.0g의 IPDI를 첨가하였다. 반응기를 200°F로 가열하고, 1 방울의 파스캣® 2003 촉매를 첨가하였다. 198 내지 209°F에서 약 45분 후, 5.2g의 DMPA 및 1 방울의 파스캣® 2003를 첨가하였다. 190 내지 205°F에서 2시간 30분 후, 잔류 이소시아네이트는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 4.6%로 측정되었다. 188 내지 218°F에서 추가 80분 후, 잔류 이소시아네이트는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 4.17%로 측정되었다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 133°F로 냉각시켰다.

[0257] 연장 단계

[0258] 예비중합체를 64°F에서 1.4g의 DF-58을 함유하는 929g의 물과 혼합하여 충전시켰다. 94g의 예비중합체가 충전된 후, 분산액이 불량하게 형성되었기 때문에 공정을 중단시켰다. 잔류하는 예비중합체를 1당량의 TEA로 중화시키고, 교반하면서 물에 충전시켰다. 물을 첨가하여 이론적 고형물 함량을 26.8중량%가 되게 하고, 15분 동안 혼합하였다. 소량의 이소시아네이트가 잔류할 때까지 물 및 히드라진 용액을 교대로 첨가하였고, 분산액의 이론적 고형물이 15중량%가 되었다. "분산액"이 포움 상부층 및 맑은 액체 하부층으로 분리되었다. 과잉 점도는 폴리우레탄 주쇄 중의 과량의 폴리(에틸렌 옥사이드)에 대한 유해한 효과를 입증하였다.

[0259] **실시예 17**

[0260] 예비중합체 단계

[0261] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 382.0g의 Poly G-2177, 179.6g의 PTHF-2000 및 46.5g의 KF-6001. 이후, 혼합하면서, 185.7g의 IPDI를 첨가하였다. 이러한 배치를 184°F로 가온시키고, 2 방울의 파스캣® 2003를 첨가하였다. 188 내지 248°F에서 약 1시간 30분 후, 6.3g의 DMPA를 첨가하였다. 210 내지 218°F에서 추가 1시간 30분 후, 잔류 이소시아네이트는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 4.00%로 측정되었다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 166°F로 냉각시켰다.

[0262] 연장 단계

[0263] 예비중합체(300g)를 63°F에서 449g의 물과 혼합하면서 약 10분 걸쳐 충전시켰다. 약 0.6g의 데포 XHD-47J 소포제를 상기 물에 충전시켰다. 약 6.4g의 히드라진 용액을 상기 배치에 충전시키고, 물을 첨가하여 이론적 총 고형물 함량이 약 25중량%가 되게 하였다. 실제 점도는 24.7%의 고형물 함량에서 36,500cps로 측정되었다. 점도를 10,000cps 미만으로 감소시키기 위해, 물을 사용하여 고형물 함량이 약 21%가 되도록 분산액을 희석시켰다. 이러한 현상은 폴리우레탄 주쇄 중의 과량의 폴리(에틸렌 옥사이드)에 대한 유해한 효과를 입증하였다.

[0264] **실시예 18**

[0265] 예비중합체 단계

[0266] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 67g의 PTHF 1000 및 300g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 133g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210 내지 220°F로 가열하고, 30분 후, 2 방울의 파스캣® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷 하에서 3시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 3.7%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 150°F로 냉각시켰다.

[0267] 연장 단계

[0268] 예비중합체(400g)를 65°F에서 915g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 30분 동안 교반하여 분산액을 형성하고, 10g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.

[0269] 분산액 특성: 총 고형물 = 29중량%, pH = 6.4, 브룩필드 점도 = 100cP, 입도 = 165nm.

[0270] 폴리우레탄의 MVTR 시험

[0271] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 60중량%였고, 입위 MVTR은 850g/m²/24시간이었다.

- [0272] **실시예 19**
- [0273] 예비중합체 단계
- [0274] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 22g의 KF-6001 및 277g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 101g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210 내지 220°F로 가열하고, 10분 후 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷 하에서 3시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 3.7%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 140°F로 냉각시켰다.
- [0275] 연장 단계
- [0276] 예비중합체(300g)를 65°F에서 1205g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 20분 동안 교반하여 분산액을 형성하고, 7g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.
- [0277] 분산액 특성: 총 고형물 = 20.2중량%, pH = 6.5, 브룩필드 점도 = 20cP.
- [0278] 폴리우레탄의 MVTR 시험
- [0279] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 70중량%였고, 입위 MVTR은 750g/m²/24시간이었다.
- [0280] **실시예 20**
- [0281] 예비중합체 단계
- [0282] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 322g의 PTHF 1000, 27g의 KF-6001 및 195g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 256g의 데스모듀어 W를 충전하였다. 반응기를 210 내지 220°F로 가열하고, 15분 후 2 방울의 파스켓® 2003 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷 하에서 1.5시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 4.8%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 160°F로 냉각시켰다.
- [0283] 연장 단계
- [0284] 예비중합체(770g)를 70°F에서 1180g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 15분에 걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 1시간 20분 동안 교반하여 분산액을 형성하고, 33g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.
- [0285] 분산액 특성: 총 고형물 = 40중량%, pH = 5.9, 브룩필드 점도 = 225cP.
- [0286] 폴리우레탄의 MVTR 시험
- [0287] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 주쇄에 중합된 반응성 실리콘 화합물을 가졌으며, 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 25.4중량%였고, 입위 MVTR은 640g/m²/24시간이었다.
- [0288] **실시예 21**
- [0289] 예비중합체 단계
- [0290] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 147g의 PTHF 2000, 215g의 PTHF-1000, 34.4g의 KF-6001 및 202.8g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 201g의 IPDI를 첨가하였다. 배치를 200°F로 가온시키고, 2 방울의 파스켓® 2003를 첨가하였다. 200 내지 247°F에서 1시간 45분 후, 잔류 이소시아네이트는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 4.3%인 것으로 측정되었다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 150°F로 냉각시켰다.
- [0291] 연장 단계
- [0292] 예비중합체(785g)를 73°F에서 1060g의 물에 충전시켰다. 약 45분 교반 후, 23.4g의 히드라진 용액을 충전시켰다. 최종 전체 고형물 함량은 약 43중량%였다.
- [0293] 폴리우레탄의 MVTR 시험
- [0294] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 주쇄에 중합된 반응

성 실리콘 화합물을 가졌으며, 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 21.5중량%였고, 입위 MVTR은 $740\text{g}/\text{m}^2/24\text{시간}$ 이었다.

[0295] **실시예 22**

[0296] 예비중합체 단계

[0297] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 335g의 PTHF 1000, 28.2g의 KF-6001 및 202.4g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 173.2g의 IPDI 및 61.3g의 테스모듀어 W를 첨가하였다. 반응기를 180°F로 가온시키고, 2 방울의 파스켓® 2003를 충전하였다. 배치를 약 3시간 동안 191 내지 257°F에서 유지시켰다. 잔류 이소시아네이트는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 5.0%인 것으로 측정되었다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 135°F로 냉각시켰다.

[0298] 연장 단계

[0299] 예비중합체(770g)를 76°F에서 1140g의 물에 충전시켰다. 약 50분 교반한 후, 32.2g의 히드라진 용액을 충전시켰다. 분산액의 이론적 고형물 함량은 40.4중량%였다.

[0300] 폴리우레탄의 MVTR 시험

[0301] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 주쇄에 중합된 반응성 실리콘 화합물을 가졌으며, 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 21.5중량%였고, 입위 MVTR은 $680\text{g}/\text{m}^2/24\text{시간}$ 이었다.

[0302] **실시예 23**

[0303] 예비중합체 단계

[0304] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 294.2g의 PPG-1025, 176.6g의 테고머 D-3403 및 2.23g의 TMP. 이후, 혼합하면서, 250.5g의 테스모듀어 W를 첨가하였다. 이후, 57.5g의 Poly G 1450을 첨가하였다. 배치를 186°F로 가온시키고, 2 방울의 파스켓® 2003를 충전하였다. 배치를 약 4시간 30분 동안 190 내지 228°F에서 유지시켰다. 잔류 이소시아네이트는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 4.8%인 것으로 측정되었다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 160°F로 냉각시켰다.

[0305] 연장 단계

[0306] 예비중합체(720g)를 73°F에서 1317g의 물에 충전시키고, 매끄러운 외형이 얻어질 때까지 교반하였다. 총 522g의 물과 28.2g의 히드라진 용액이 되도록 물 및 히드라진 용액을 교대로 충전시켰다. 분산액을 3일 에이징(aging)시킨 후, 434g의 추가의 물을 첨가하였다. 분산액 특성: 총 고형물 = 23.63중량%, 브룩필드 점도 = 185cP, pH = 6.4.

[0307] 폴리우레탄의 MVTR 시험

[0308] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 19.2중량%였고, 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 함량은 7.4중량% 였으며, 입위 MVTR은 $870\text{g}/\text{m}^2/24\text{시간}$ 이었다.

[0309] **실시예 24**

[0310] 예비중합체 단계

[0311] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 89.1g의 PTHF-1000, 187.7g의 PPG-1025, 50.4g의 Poly G 1450, 182.7g의 테고머 D-3403 및 3.6g의 TMP. 이후, 혼합하면서, 259.7g의 테스모듀어 W를 첨가하였다. 배치를 196 내지 201°F에서 약 1시간 반응되도록 하고, 2 방울의 파스켓® 2003를 첨가하였다. 배치를 약 2시간 30분 동안 195 내지 235°F에서 반응되도록 하였다. 잔류 이소시아네이트는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 4.8%인 것으로 측정되었다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 137°F로 냉각시켰다.

[0312] 연장 단계

- [0313] 예비중합체(650g)를 72°F에서 1207g의 물에 충전시켰으며, 이 물은 1.0g의 데포 97-3 소포제를 함유하였다. 약 30분 혼합한 후, 176g의 물을 분산액에 첨가하였다. 추가로 1시간 혼합한 후, 16.8g의 히드라진 용액을 첨가하였다. 이후, 추가의 물 및 히드라진 용액을 교대로 첨가하여 전체 446g 더 많은 물 및 8g 더 많은 히드라진 용액이 되게 하였다. 분산액의 최종 이론적 고형물 함량은 26중량%였다.
- [0314] 폴리우레탄의 MVTR 시험
- [0315] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 20.1중량%였고, 폴리(에틸렌 옥사이드) 주쇄 함량은 6.5중량% 였으며, 입위 MVTR은 830g/m²/24시간이었다.
- [0316] **실시예 25**
- [0317] 예비중합체 단계
- [0318] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 216g의 PTHF-1000, 21.5g의 DMPA 및 150g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 212g의 IPDI를 충전하였다. 반응기를 210 내지 220°F로 가열하고, 30분 후 2 방울의 파스켓® 2003를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷 하에서 3.5시간 동안 교반하였다. 잔류 NOC가 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 5.5%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 140°F로 냉각시켰다.
- [0319] 연장 단계
- [0320] 예비중합체(500g)를 70°F에서 850g의 물과 0.5g의 데포 97-3 소포제를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 25분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 19g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.
- [0321] 분산액 특성: 총 고형물 = 37.3중량%, pH = 5.5, 브룩필드 점도 = 480cP, 입도 = 155nm.
- [0322] 폴리우레탄의 MVTR 시험
- [0323] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 21.3중량%였고, 가교가능한 카르복실 작용기를 갖는 화합물(DMPA)이 주쇄에 혼입되었으며, 입위 MVTR은 570g/m²/24시간이었다.
- [0324] **실시예 26**
- [0325] 측쇄 폴리(에틸렌 옥사이드)를 갖는 단량체의 합성
- [0326] 67g의 TDI을 함유하는 반응기에, 약 1시간 동안 80 내지 86°F에서 질소 블랭킷 하에 교반하면서 190g의 MPEG 550를 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 95 내지 120°F에서 교반한 후, 잔류 이소시아네이트 함량이 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 6.5%로 측정되었다. 반응기를 90°F로 냉각시키고, 43g의 디에탄올아민을 3분에 걸쳐 첨가하였다. 고도의 발열 반응에 의해 온도가 176°F로 상승하였다. 반응기를 냉각시키고, 내용물을 2.5시간 동안 140 내지 150°F에서 교반하였다. 이 기간의 종료시에, 샘플의 IR 분석에 의해 입증된 바와 같이 잔류 미반응 이소시아네이트는 존재하지 않았다. 반응기 내용물을 플라스틱 저장 용기에 옮긴 후, 반응 생성물을 실온으로 냉각시키면서 교화시켰다.
- [0327] 측쇄 폴리(에틸렌 옥사이드)를 갖는 단량체에 대한 히드록실가는 약 250으로 측정되었다.
- [0328] 예비중합체 단계
- [0329] 하기 물질을 반응기에 질소 블랭킷 하에 충전시켰다: 203g의 상기 기술된 단량체, 115g의 THF-1000 및 282g의 테스모듀어 W. 이후, 혼합하면서, 반응기를 210 내지 220°F로 가열하고, 1시간 15분 후 2 방울의 파스켓® 2003를 첨가하였다. 혼합물을 3시간 동안 교반하였다. 잔류 이소시아네이트 함량이 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 9.7%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 200°F로 냉각시켰다.
- [0330] 연장 단계
- [0331] 예비중합체(500g)를 70°F에서 970g의 물과 1.4g의 데포 97-3 소포제를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 5분에

걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 1시간 10분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 32g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.

[0332] 분산액 특성: 총 고형물 = 33.9중량%, pH = 9.4, 브룩필드 점도 = 11cP, 입도 = 42nm.

[0333] 폴리우레탄의 MVTR 시험

[0334] 상기 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 열등한 입위 MVTR가 450g/m²/24시간이었다.

[0335] **실시예 27**

[0336] 촉매 폴리(에틸렌 옥사이드)를 갖는 단량체의 합성

[0337] 120°F에서 260g의 MPEG 2000을 함유하는 반응기에, 24g의 TDI를 질소 블랭킷 하에 첨가하고, 혼합물을 4시간 동안 120 내지 140°F에서 교반하였다. 잔류 이소시아네이트 함량이 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 1.7%로 측정되었다. 140°F에서, 16g의 디에탄올아민을 첨가하였다. 발열 반응에 의해 온도가 170°F로 상승하였다. 반응기를 냉각시키고, 내용물을 4시간 동안 140 내지 150°F에서 교반하였다. 이 기간의 종료시에, 샘플의 IR 분석에 의해 입증된 바와 같이 잔류 미반응 NOC는 존재하지 않았다. 반응기 내용물을 플라스틱 저장 용기에 옮긴 후, 반응 생성물을 실온으로 냉각시키면서 고화시켰다.

[0338] 촉매 폴리(에틸렌 옥사이드)를 갖는 단량체에 대한 히드록실가는 약 103으로 측정되었다.

[0339] 예비중합체 단계

[0340] 하기 물질을 반응기에 질소 블랭킷 하에 충전시켰다: 164g의 상기 기술된 단량체, 240g의 PTHF-1000 및 196g의 데스모듀어 W. 이후, 혼합하면서, 반응기를 210 내지 220°F로 가열하고, 30분 후 2 방울의 파스캣® 2003를 첨가하였다. 혼합물을 5시간 동안 교반하였다. 잔류 이소시아네이트 함량이 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 5.4%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기에 옮기기 위해 반응기를 200°F로 냉각시켰다.

[0341] 연장 단계

[0342] 예비중합체(500g)를 70°F에서 970g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 45분 동안 교반하여 분산액을 형성시키고, 18g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.

[0343] 분산액 특성: 총 고형물 = 34.1중량%, pH = 8.5, 브룩필드 점도 = 400cP, 입도 = 320nm.

[0344] 폴리우레탄의 MVTR 시험

[0345] 상기 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하여 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 폴리(에틸렌 옥사이드) 촉매 함량은 25중량% 였고, 입위 MVTR는 735g/m²/24시간이었다.

[0346] **실시예 28**

[0347] 실시예 14의 사슬 연장된 폴리우레탄 분산액을 하이카(Hycar®) 2671 아크릴산 중합체 에멀전(Noveon, Inc.로부터 입수가 가능)과 60/40 비율(고형물 함량을 기준으로 하여)로 블렌딩시켜 안정한 콜로이드 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 상기 기술된 바와 같이 MVTR에 대해 제조하여 시험하였다. 상기 기술된 바와 동일한 방식으로 제조되어 시험된 하이카® 2671 단독에 대해 MVTR이 160g/m²/24시간인 것과 비교하여 상기 혼합물은 MVTR이 720g/m²/24시간이었다.

[0348] **실시예 29**

[0349] 실시예 14의 사슬 연장된 폴리우레탄 분산액을 국제 공개 WO 02/02657 A2의 실시예 20의 단계(1)의 아크릴 공중합체 에멀전과 60/40 비율(고형물 함량을 기준으로 하여)로 블렌딩시켜 안정한 콜로이드 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 상기 기술된 바와 같이 MVTR에 대해 제조하여 시험하였다. 상기 기술된 바와 동일한 방식으로 제조되어 시험된 실시예 20의 아크릴 중합체 에멀전 단독에 대해 MVTR이 440g/m²/24시간인 것과 비교하여 상기 혼합물은 MVTR이 800g/m²/24시간이었다.

[0350] **실시예 30**

[0351] 실시예 14의 사슬 연장된 폴리우레탄 분산액을 국제 공개 WO 02/02657 A2의 실시예 13의 단계(1)의 니트릴 공중합체 에멀전과 60/40 비율(고형물 함량을 기준으로 하여)로 블렌딩시켜 안정한 콜로이드 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 상기 기술된 바와 같이 MVTR를 위해 제조하여 시험하였다. 상기 기술된 바와 동일한 방식으로 제조되어 시험된 실시예 13의 단계(1)의 니트릴 중합체 에멀전 단독에 대해 MVTR이 $480\text{g}/\text{m}^2/24\text{시간}$ 인 것과 비교하여 상기 혼합물은 MVTR이 $790\text{g}/\text{m}^2/24\text{시간}$ 이었다.

[0352] **실시예 31**

[0353] 예비중합체 단계

[0354] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 87g의 X-22-160AS, 10g의 TMP 및 222g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 191g의 데스모듀어 W를 충전하였다. 반응기를 225 내지 235°F로 가열하였다. 혼합물을 질소 블랭킷 하에 3시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 5.6%인 것으로 나타났다. 이후, 90g의 Dow 345를 혼합물에 첨가하고, 온도를 200°F로 낮추었다. 30분 동안 교반한 후, 분산을 위해 예비중합체를 다른 반응기에 옮겼다.

[0355] 연장 단계

[0356] 예비중합체(500g)를 70°F에서 820g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 30분 동안 교반하여 분산액을 형성하고, 수중의 25% 에틸렌디아민 용액 21g을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.

[0357] 분산액 특성: 총 고형물 = 31.3중량%, pH = 6.9, 브룩필드 점도 = 270cP, 입도 = 450nm.

[0358] **실시예 32**

[0359] 예비중합체 단계

[0360] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 196g의 PPG 2025 및 168g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 116g의 데스모듀어 W를 충전하였다. 반응기를 210 내지 220°F로 가열하고, 40분 후, 2 방울의 파스켓® 2003를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷 하에 3시간 동안 교반하였다. 잔류 NCO는 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 2.3%인 것으로 나타났다. 해바라기씨유(120g)를 첨가하고, 반응기를 180°F로 냉각시켰다. 30분 동안 혼합한 후, 분산을 위해 예비중합체를 다른 반응기에 옮겼다.

[0361] 연장 단계

[0362] 예비중합체(450g)를 70°F에서 670g의 물을 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 20분 동안 교반하여 분산액을 형성하고, 5g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.

[0363] 분산액 특성: 총 고형물 = 42중량%, pH = 6.2, 브룩필드 점도 = 800cP, 입도 = 274nm.

[0364] **실시예 33**

[0365] 예비중합체 단계

[0366] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 118g의 70-500 HAI 및 258g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 224g의 데스모듀어 W를 충전하였다. 반응기를 210 내지 220°F로 가열하고, 15분 후, 2 방울의 파스켓® 2003를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷 하에 4시간 동안 교반하였다. 잔류 이소시아네이트(NCO)가 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 4.8%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기로 옮기기 위해 상기 혼합물을 200°F로 냉각시켰다.

[0367] 연장 단계

[0368] 예비중합체(500g)를 80°F에서 1120g의 물 및 0.5g의 데포 XHD-47J를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 2시간 동안 교반하여 분산액을 형성하고, 16g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.

[0369] 분산액 특성: 총 고형물 = 31.8중량%, pH = 6.4, 브룩필드 점도 = 300cP, 입도 = 25nm.

- [0370] 폴리우레탄의 MVTR 시험
- [0371] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하고 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 36.7중량%였으며, 입위 MVTR가 $830\text{g}/\text{m}^2/24\text{시간}$ 이었다.
- [0372] **실시예 34**
- [0373] 예비중합체 단계
- [0374] 하기 물질을 반응기에 충전시켰다: 119g의 500 DI 및 258g의 테고머 D-3403. 이후, 혼합하면서, 223g의 테스모 듀어 W를 충전하였다. 반응기를 210 내지 220°F로 가열하고, 1시간 후, 2 방울의 파스캣® 2003를 첨가하였다. 혼합물을 질소 블랭킷 하에 3.5시간 동안 교반하였다. 잔류 이소시아네이트(NCO)가 DBA 및 1.0M HCl의 적정에 의해 5.3%인 것으로 나타났다. 예비중합체를 다른 반응기로 옮기기 위해 상기 혼합물을 200°F로 냉각시켰다.
- [0375] 연장 단계
- [0376] 예비중합체(510g)를 75°F에서 1110g의 물 및 1g의 테포 XHD-47J를 함유하는 반응기에 혼합하면서 약 10분에 걸쳐 충전시켰다. 혼합물을 3시간 동안 교반하여 분산액을 형성하고, 17g의 히드라진 용액을 약 10분에 걸쳐 첨가하였다.
- [0377] 분산액 특성: 총 고형물 = 31.4중량%, pH = 7.1, 브룩필드 점도 = 470cP, 입도 = 26nm.
- [0378] 폴리우레탄의 MVTR 시험
- [0379] 사슬 연장된 폴리우레탄을 MVTR 시험을 위해 제조하고 상기 기술된 바와 같이 시험하였다. 폴리(에틸렌 옥사이드) 측쇄 함량은 36.7중량%였으며, 입위 MVTR가 $840\text{g}/\text{m}^2/24\text{시간}$ 이었다.
- [0380] 본 발명에 따르면 최상의 방식 및 바람직한 구체예를 언급하고 있으나, 본 발명의 범주는 이로 제한되지 않으며, 첨부되는 청구의 범위의 범주에 의해 제한된다.