



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년03월20일  
 (11) 등록번호 10-1960560  
 (24) 등록일자 2019년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*D06N 3/14* (2006.01) *D06M 15/564* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7013212  
 (22) 출원일자(국제) 2012년10월16일  
 심사청구일자 2017년10월13일  
 (85) 번역문제출일자 2014년05월16일  
 (65) 공개번호 10-2014-0079839  
 (43) 공개일자 2014년06월27일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/070481  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/057100  
 국제공개일자 2013년04월25일  
 (30) 우선권주장  
 PCT/CN2011/001754 2011년10월21일 중국(CN)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2008248250 A\*  
 (뒷면에 계속)  
 전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자  
**바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하**  
 독일, 40789 몬헤임 엠 라인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10  
 (72) 발명자  
**이르니호, 톨프**  
 중국 상하이 201507 카오징 상하이 케미칼 인더스티 파크 바이엘 머티리얼사이언스 캄파니 리미티드 내  
**양, 샤오준**  
 중국 상하이 200231 룽루이 로드 128 넘버 6 알1402  
 (74) 대리인  
**양영준, 위혜숙**

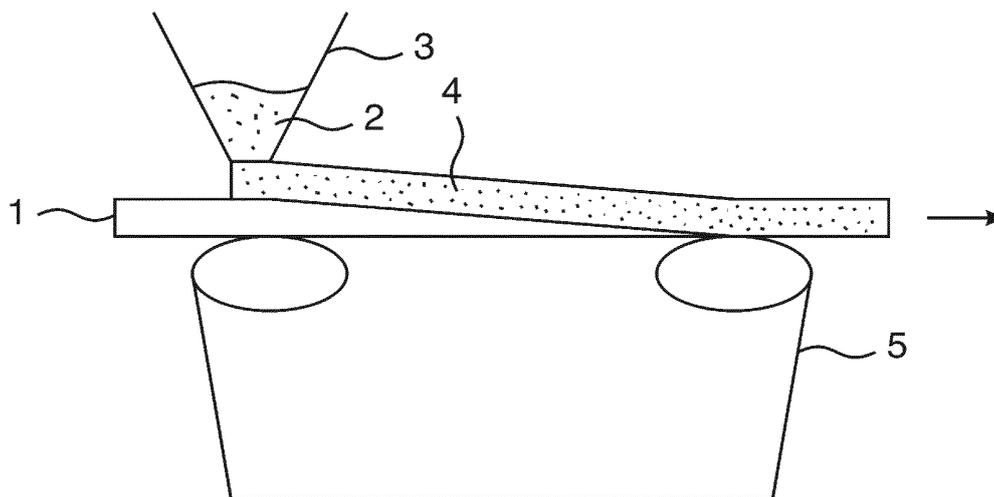
심사관 : 김중규

(54) 발명의 명칭 **코팅된 텍스타일의 제조 방법**

**(57) 요약**

코팅된 텍스타일의 제조 방법은 제1 면, 및 제1 면의 반대쪽인 제2 면을 갖는 텍스타일 기재를 제공하는 단계; 텍스타일 기재의 제1 면의 적어도 일부를 도포가능한 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉시키는 단계; 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉되어 있는 제1 면의 반대쪽인 텍스타일 기재의 제2 면의 적어도 일부에 감압을 적용하는 단계; 및 텍스타일 기재와 접촉되어 있는 폴리우레탄 기계적 발포체를 고체화시키는 단계를 포함한다. 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 수득가능한 코팅된 텍스타일, 특히 합성 가죽에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(56) 선행기술조사문헌

KR1020090008447 A\*

JP2010506988 A

JP평성10305507 A

US5851338 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- 제1 면, 및 제1 면의 반대쪽인 제2 면을 갖는 텍스타일 기재를 제공하는 단계;
- 텍스타일 기재의 제1 면의 적어도 일부를 도포가능한(spreadable) 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉시키는 단계;
- 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉되어 있는 제1 면의 반대쪽인 텍스타일 기재의 제2 면의 적어도 일부에 감압을 적용하는 단계; 및
- 텍스타일 기재와 접촉되어 있는 폴리우레탄 기계적 발포체를 고체화시키는 단계를 포함하며, 텍스타일 기재의 제1 면의 적어도 일부를 도포가능한 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉시키기 전에, 텍스타일 기재를 염 용액과 접촉시키는 단계를 추가로 포함하는, 코팅된 텍스타일의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 사용되는 텍스타일 기재가 천연 및/또는 합성 섬유를 기재로 하는 제직물, 편직물 또는 부직물인 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 폴리우레탄 기계적 발포체가 양이온성 친수성화 폴리우레탄, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 및 비이온성 친수성화 폴리우레탄을 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리우레탄을 포함하는 것인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 폴리우레탄 기계적 발포체가,

A) A1) 유기 폴리이소시아네이트, 및

A2) 400 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하의 수평균 분자량, 및 1.5 이상 내지 6 이하의 OH 관능가를 갖는 중합체성 폴리올

로부터 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제조하고,

B) 후속적으로, 그의 유리 NCO 기의 전부 또는 일부를

B2) 이소시아네이트-반응성 또는 아미노-관능성의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 쇄 연장시키며 반응시키고, 생성된 예비중합체를, 단계 B) 전에, 동안에 또는 후에, 물에 분산시키는 것에 의해 수득가능한 음이온성 및/또는 비이온성 친수성화 폴리우레탄을 포함하고, 여기서 존재하는 잠재적 이온성 기는 중화제와의 부분 또는 완전 반응에 의해 이온 형태로 전환되는 것인 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 폴리우레탄 기계적 발포체가 텍스타일 기재와의 접촉 전에 DIN 53019에 따라 측정할 때 0.1 Pa s (20°C) 이상 내지 5 Pa s (20°C) 이하의 점도를 갖는 것인 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉되어 있는 제1 면의 반대쪽인 텍스타일 기재의 제2 면의 적어도 일부에 적용되는 감압이 1 mbar 이상 내지 800 mbar 이하인 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 텍스타일 기재와 접촉되어 있는 폴리우레탄 기계적 발포체를 고체화시키는 것을 60℃ 이상 내지 180℃ 이하의 범위의 온도로 가열함으로써 수행하는 것인 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 폴리우레탄 기계적 발포체를 10 μm 이상 내지 3000 μm 이하의 습윤 필름 두께로 텍스타일 기재의 제1 면의 적어도 일부에 적용하는 것인 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 코팅된 텍스타일.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 합성 가죽인 코팅된 텍스타일.

**청구항 11**

제4항에 있어서, 폴리우레탄 기계적 발포체가,

A) A1) 유기 폴리이소시아네이트,

A2) 400 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하의 수평균 분자량, 및 1.5 이상 내지 6 이하의 OH 관능가를 갖는 중합체성 폴리올, 및

A3) 32 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하의 분자량을 갖는 히드록실-관능성 화합물 및

A4) 이소시아네이트-반응성의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 또는 비이온성 친수성화제

로부터 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제조하고,

B) 후속적으로, 그의 유리 NCO 기의 전부 또는 일부를

B1) 32 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물 및

B2) 이소시아네이트-반응성 또는 아미노-관능성의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제

와 선택 연장시키며 반응시키고, 생성된 예비중합체를, 단계 B) 전에, 동안에 또는 후에, 물에 분산시키는 것에 의해 수득가능한 음이온성 및/또는 비이온성 친수성화 폴리우레탄을 포함하고,

여기서 존재하는 잠재적 이온성 기는 중화제와의 부분 또는 완전 반응에 의해 이온 형태로 전환되는 것인 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 감압을 사용하여 코팅된 텍스타일을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 수득가능한 코팅된 텍스타일, 특히 합성 가죽에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 텍스타일을 플라스틱으로써 코팅함으로써 합성 가죽을 제조하는 것은 얼마 전부터 공지되어 있다. 합성 가죽은 특히, 예를 들어, 신발 갑피로서, 의류를 위해, 가방 재료로서 또는 가구 분야에서 사용된다. PVC와 같은 기타 플라스틱 외에도, 여기서 사용되는 주요 코팅 물질은 폴리우레탄이다. 일반적으로 공지된, 텍스타일을 폴리우레탄으로써 코팅하는 원리는 문헌 [W. Schroer, Textilveredlung [Textile Finishing] 1987, 22 (12), 459-467]에 기술되어 있다. 응고 공정에 대한 설명은 또한 문헌 ["New Materials Permeable to Water Vapor", Harro Traebel, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999, ISBN 3-540-64946-8, pages 42 to 63]에 수록되어 있다.

- [0003] 합성 가죽의 제조에서 사용되는 주요 공정은 직접 코팅 공정, 전사 코팅 공정 (간접 코팅) 및 응고 (습식) 공정이다. 직접 공정과는 대조적으로, 전사 공정에서는 코팅을 임시 지지체에 적용하고, 후속적으로 필름을 텍스타일 기재와 합체하고 임시 지지체 (박리지)로부터 떼어내는 라미네이션 단계를 수행한다. 전사 공정을 바람직하게는, 코팅 동안에 높은 인장 응력을 허용하지 않는 텍스타일 기재, 또는 별로 치밀하지 않은 성긴 직물을 사용하여 수행한다.
- [0004] 응고 공정에서는, 텍스타일 기재를 통상적으로 DMF 중 폴리우레탄을 포함하는 용액으로써 코팅한다. 두 번째 단계에서는, 코팅된 기재를, 물의 비율이 단계적으로 증가하는 DMF/물 조에 통과시킨다. 여기서 폴리우레탄의 침전 및 미세다공성 필름의 형성이 일어난다. 여기서는 DMF와 물이 탁월한 혼화성을 갖고 DMF 및 물이 폴리우레탄을 위한 용매/비-용매 쌍으로서 작용한다는 사실이 이용된다.
- [0005] 응고된 폴리우레탄 코팅은 비교적 우수한 통기 활성 및 가죽 감촉을 갖기 때문에 특히 고품질의 합성 가죽을 위해 사용된다. 응고 공정의 기본 원리는 폴리우레탄을 위한 적합한 용매/비-용매 쌍의 사용에 기초한다. 응고 공정의 큰 이점은 탁월한 가죽 감촉을 갖는 미세다공성 통기 활성 합성 가죽을 수득할 수 있다는 것이다. 그 예는, 예를 들어, 합성 가죽 상표 클라리노(Clarino)® 및 알칸타라(Alcantara)®이다.
- [0006] 응고 공정의 단점은 유기 용매로서 다량의 DMF를 사용할 필요가 있다는 것이다. 제조 동안에 근로자가 DMF 방출에 노출되는 것을 최소화하기 위해서, 보다 단순한 공정에 비해 적지 않은 비용이 추가되는 추가의 설계안을 채택해야 한다. 또한, 다량의 DMF/물 혼합물을 폐기 또는 처리할 필요가 있다. 이는, 물 및 DMF가 공비혼합물을 형성하고 따라서 이는 더 많은 노력이 드는 증류에 의해서만 분리될 수 있기 때문에, 문제가 된다.
- [0007] DMF를 사용하는 것을 회피하기 위해, 수성 폴리우레탄 분산액을 사용할 수 있다. 예를 들어, US 2007/0259984 A1은 폴리우레탄 폴리우레아를 기재로 하는 신규한 미세다공성 코팅, 및 수성의 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I) 및 양이온성 친수성화 폴리우레탄 폴리우레아 분산액을 함유하는 양이온성 응고제 (II)를 포함하는 조성물을 발표시키고 건조시키는, 미세다공성 코팅의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0008] 폴리우레탄 분산액 발포체의 또 다른 예는, 중합체 분산액을 상처에 분무함에 의해 수득되는 상처용 생물의학적 발포체 물품에 대해 기술하는 WO 2007/115781 A1에 수록되어 있다. 중합체 분산액은, 중합체 분산액이 상처 표면 상에 분무될 때, 상처 표면을 덮을 뿐만 아니라 깊이 치수에 있어서도 정확하게 맞추어지도록 상처가 완전히 드레싱되는 것을 보장하는, 상처의 3차원 형상에 맞추어진 3차원 성형체로 변형된다. 생물의학적 발포체 물품은 만성 상처의 치료에 특히 적합하다고 기록되어 있다.
- [0009] US 2004/121113 A1에는 이온화 가능하지 않은 폴리우레탄 및 외부 안정화 계면활성제로 이루어진 수성 폴리우레탄 분산액으로써 부직 또는 제직 텍스타일을 함침시킴에 의해 제조된 합성 가죽이 기술되어 있다. 이어서 함침된 텍스타일을 분산액을 응고시키기에 충분한 응고 시간 동안 응고제를 함유하는 물에 노출시킨다. 상기 방법을 사용하여, 탁월한 습윤 플라이(ply) 접착을 갖고 불용성 다가 양이온 유기 산을 함유할 수 있는 합성 가죽을 형성할 수 있다.
- [0010] 소위 침지 공정에서는, 텍스타일을 일반적으로 염 용액에 침지시키고, 건조시키고, 폴리우레탄 분산액 패이스트에 침지시키고, 다시 건조시키고, 물에 침지시키고 이어서 다시 건조시킨다. 그러나, 이러한 공정은, 상당량의 물을 제거할 필요가 있기 때문에, 수많은 단계를 포함하고 에너지 집약적이므로, 어려움이 많다.
- [0011] 또한 침지 공정에서 응고된 폴리우레탄 분산액은 또한 텍스타일의 섬유 사이의 공극 내에 체류함이 밝혀졌다. 이는, 많은 적용 분야, 특히 합성 가죽 제조에 있어서 바람직하지 않은, 코팅된 텍스타일의 딱딱한 감촉을 초래한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0012] 따라서 본 발명은 보다 적은 단계를 갖고 보다 적은 에너지를 소비하고 DMF를 사용할 필요가 없는, 코팅된 텍스타일의 개선된 제조 방법을 제공하는 목적을 갖는다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0013] 본 발명에 따라, 상기 목적은

- [0014] - 제1 면, 및 제1 면의 반대쪽인 제2 면을 갖는 텍스타일 기재를 제공하는 단계;
- [0015] - 텍스타일 기재의 제1 면의 적어도 일부를 도포가능한(spreadable) 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉시키는 단계;
- [0016] - 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉되어 있는 제1 면의 반대쪽인 텍스타일 기재의 제2 면의 적어도 일부에 감압을 적용하는 단계; 및
- [0017] - 텍스타일 기재와 접촉되어 있는 폴리우레탄 기계적 발포체를 고체화시키는 단계를 포함하는, 코팅된 텍스타일의 제조 방법에 의해 달성되었다.
- [0018] 놀랍게도, 발포체는 감압 처리 시 붕괴되지 않는다는 점에서 감압 처리를 견디며 발포체로서 기재 상에 및 내로 적용될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 수득된 코팅된 텍스타일은 텍스타일의 섬유들 사이에 폴리우레탄을 갖지 않는다. 이는 부드러운 감촉을 초래한다. 또한, 본 발명에 따른 방법을 사용하면 둘 이하의 침지 및 건조 단계를 절약할 수 있다. 따라서, 상기 공정에서는 에너지가 덜 소비된다.
- [0020] 바람직한 실시양태에서, 코팅된 텍스타일을 제조하기 위한, 본 발명에서 특허청구된 방법을 연속 공정으로서 수행할 수 있다.
- [0021] 바람직하게는, 폴리우레탄 기계적 발포체는 양이온성 친수성화 폴리우레탄, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 및 비이온성 친수성화 폴리우레탄을 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리우레탄을 포함한다.
- [0022] 텍스타일 기재를 바람직하게는 폴리에스테르, 나일론 (6 또는 6,6), 면, 폴리에스테르/면 블렌드, 울, 라미, 스판덱스, 유리, 열가소성 폴리우레탄 (TPU), 열가소성 올레핀 (TPO) 등의 섬유로부터 제조할 수 있다. 텍스타일 기재를 코팅 전에 또는 후에 염료, 착색제, 안료, UV 흡수제, 가스제, 재오염 제제, 윤활제, 산화방지제, 방염제, 유동성조절제 등으로써 처리할 수 있지만 상기 첨가의 경우에는 코팅 전에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0023] 텍스타일의 제1 면, 예를 들어 텍스타일의 상면을 기계적 발포체와 접촉시키는 것을 분무, 독터 블레이딩 또는 용기로부터 쏟아붓기와 같은 다양한 수단을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0024] 폴리우레탄 기계적 발포체에 있어서, 도포가능한 발포체의 예는 DIN 53019에 따라 측정할 때 0.1 Pa s (20°C) 이상 내지 5 Pa s (20°C) 이하의 점도를 갖는 발포체를 포함한다. 도포가능한 발포체는 부분적으로 응고될 수 있다. 기계적 발포체는 고속에서의 기계적 교반에 의해, 즉 고 전단력의 도입에 의해 또는 발포 기체의 팽창에 의해, 예컨대, 예를 들어 압축 공기에서의 발포에 의해 수득된다. 기계적 발포체의 제조는 임의의 요구되는 기계적 교반, 혼합 및 분산 기술에 의해 수행될 수 있다. 이로써 공기가 일반적으로 혼입되지만, 질소 및 기타 기체가 또한 사용될 수 있다.
- [0025] 발포체 밀도는 예를 들어 0.5 g/cm<sup>3</sup> 이상 내지 1.0 g/cm<sup>3</sup> 이하의 범위일 수 있다.
- [0026] 수성 분산액이 폴리우레탄 기계적 발포체를 위한 기재로서 특히 바람직하다. 일반적으로, 존재하는 폴리우레탄 중합체가 물에 용해성 또는 분산성이기만 하면, 이들은 특별히 제한되지 않고, 상기 용어 "폴리우레탄"은 또한 폴리우레탄-폴리우레아를 포함한다. 따라서 폴리우레탄 (PUR) 분산액 및 공정에 대한 리뷰를 문헌 [Rosthauser & Nachtkamp, "Waterborne Polyurethanes, Advances in Urethane Science and Technology", Vol. 10, pages 121-162 (1987)]에서 찾을 수 있다. 적합한 분산액은 또한 예를 들어 문헌 ["Kunststoffhandbuch" [Plastics Handbook], Vol. 7, 2nd Edition, Hauser, pages 24 to 26]에 기술되어 있다.
- [0027] 또한 기계적 발포체의 제조에서 발포체 안정화제를 사용하는 것이 바람직하다. 상업적으로 입수 가능한 발포체 안정화제, 예컨대 수용성 지방산 아마이드, 술포숙신아미드, 탄화수소 술포네이트 또는 비누-유사 화합물 (지방산 염), 예를 들어 친유성 라디칼이 12 내지 24 개의 탄소 원자를 함유하는 것; 특히 탄화수소 라디칼 내에 12 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 알칸술포네이트, 탄화수소 라디칼 전체에 걸쳐 14 내지 24 개의 탄소 원자를 갖는 알킬벤젠술포네이트, 또는 12 내지 24 개의 탄소 원자를 갖는 지방산의 지방산 아마이드 또는 비누-유사 지방산 염이 사용될 수 있다.
- [0028] 수용성 지방산 아마이드는 바람직하게는 모노- 또는 디-(C2-3-알칸올)-아민의 지방산 아마이드이다. 비누-유사 지방산 염은, 예를 들어, 알칼리 금속 염, 아민 염 또는 치환되지 않은 암모늄 염일 수 있다. 일반적으로 공지된 화합물, 예를 들어 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 스테아르산, 리시놀레산, 베헨산 또는 아라키드산, 또는 상업적인 지방산, 예를 들어 코코넛 지방산, 탈로우 지방산, 대두 지방산 또는 상업적인 올레

산 뿐만 아니라 그의 수소화 생성물이 지방산으로서 고려된다.

- [0029] 발포체 안정화제는 유리하게는 발포 조건에서 또는 적용 조건에서 분해되지 않는 것이다. 술포숙신아미드와 암모늄 스테아레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 술포숙신아미드와 암모늄 스테아레이트의 혼합물은 바람직하게는 20 내지 60 중량%의 암모늄 스테아레이트, 특히 바람직하게는 30 내지 50 중량%의 암모늄 스테아레이트, 및 바람직하게는 80 내지 40 중량%의 술포숙신아미드, 특히 바람직하게는 70 내지 50 중량%의 술포숙신아미드를 함유하고, 상기 중량%는 두 발포체 안정화제 부류의 비휘발성 성분을 기준으로 하며 두 경우에서 중량%의 합은 100 중량%이다.
- [0030] 본 발명에 따라 사용되는 수성 폴리우레탄 분산액의 구성 성분은 하기와 같을 수 있다:
- [0031] 1) 유기 디- 및/또는 폴리이소시아네이트, 예컨대, 예를 들어, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 2-메틸펜타메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 (THDI), 도데칸메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아네이토시클로헥산, 3-이소시아네이토메틸-3,3,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트 (이소포론 디이소시아네이트 = IPDI), 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄 (데스모두르(Desmodur)® W), 4,4'-디이소시아네이토-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄, 4,4'-디이소시아네이토-2,2-디시클로헥실프로판, 1,4-디이소시아네이토벤젠, 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이토톨루엔 또는 이들 이성질체의 혼합물, 4,4'-, 2,4- 또는 2,2'-디이소시아네이토디페닐메탄 또는 이들 이성질체의 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-디이소시아네이토-2,2-디페닐프로판-p-크실렌 디이소시아네이트 및 α, α, α', α'-테트라메틸-m- 또는 -p-크실렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 및 이들 화합물로 이루어지는 혼합물. 개질을 위해, 상기에서 언급된 디이소시아네이트의 삼량체, 우레탄, 뷰렛, 알로파네이트 또는 우레트디온이 소량으로 사용될 수 있다. MDI, 데스모두르 W, HDI 및/또는 IPDI가 특히 바람직하다.
- [0032] 2) 분자 당 1 내지 8 개, 바람직하게는 1.7 내지 3.5 개의 히드록실 기, 및 16,000 g/mol 이하, 바람직하게는 4000 g/mol 이하의 (평균) 분자량을 갖는 폴리히드록실 화합물. 각 경우에 규정된 저분자량 폴리히드록실 화합물, 예컨대, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2-, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 1 히드라진과 2 프로필렌 글리콜의 반응의 생성물, 및 350 g/mol 내지 10,000 g/mol, 바람직하게는 840 g/mol 내지 3000 g/mol의 분자량을 갖는 올리고머성 또는 중합체성 히드록실 화합물이 고려될 수 있다.
- [0033] 비교적 고분자량의 히드록실 화합물은, 폴리우레탄 화학 분야에 그 자체로 공지된 히드록시폴리에스테르, 히드록시폴리에테르, 히드록시폴리티오에테르, 히드록시폴리아세테이트, 히드록시폴리카르보네이트 및/또는 히드록시폴리에스테르 아미드, 바람직하게는 350 g/mol 내지 4000 g/mol의 평균 분자량을 갖는 것, 특히 바람직하게는 840 g/mol 내지 3000 g/mol의 평균 분자량을 갖는 것을 포함한다. 히드록시폴리카르보네이트 및/또는 히드록시폴리에테르가 특히 바람직하다. 이들이 사용되는 경우에, 가수분해에 대해 특히 안정한 응고물이 제조될 수 있다.
- [0034] 3a) 산 기 및/또는 염 형태의 산 기 및 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 예를 들어 OH 또는 NH<sub>2</sub> 기를 함유하는 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화제. 그 예는 에틸렌디아민-β-에틸술포산의 Na 염 (AAS 염 용액), 디메틸올프로피온산 (DMPA), 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, 또는 1 몰의 디아민, 바람직하게는 이소포론디아민과 1 몰의 α, β-불포화 카르복실산, 바람직하게는 아크릴산의 첨가생성물이다.
- [0035] 3b) 300 g/mol 내지 5000 g/mol의 분자량을 갖는 일- 및/또는 이관능성 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌-프로필렌 옥사이드 알콜 형태의 비이온성 친수성화제. 35 내지 85 중량%의 에틸렌 옥사이드 단위 및 900 g/mol 내지 2500 g/mol의 분자량을 갖는 n-부탄올 기체의 모노히드록실-관능성 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 폴리에테르가 특히 바람직하다. 3 중량% 이상, 특히 6 중량% 이상의 비이온성 친수성화제 함량이 바람직하다.
- [0036] 4) 이소시아네이트 기에 대한 블로킹제, 예컨대, 예를 들어, 옥심 (아세트 옥심, 부탄온 옥심 또는 시클로헥산온 옥심), 2급 아민 (디이소프로필아민, 디시클로헥실아민), NH-산성 헤테로시클릭 물질 (3,5-디메틸피라졸, 이미다졸, 1,2,4-트리아졸), CH-산성 에스테르 (C1-4-알킬 말로네이트, 아세트산 에스테르) 또는 락탐 (ε-카프로락탐). 부탄온 옥심, 디이소프로필아민 및 1,2,4-트리아졸이 특히 바람직하다.
- [0037] 5) 혼입형(built-in) 쉘 연장제로서의 폴리아민. 이들은, 예를 들어, 6)에서 논의되는 폴리아민을 포함한다. 3a)에서 논의된 디아미노-관능성 친수성화제는 혼입시키고자 하는 쉘 연장제로서 또한 적합하다.
- [0038] 6) 폴리아민 가교제. 필요하다면, 특정 성질을 달성하기 위해 삼관능성 폴리아민 또는 다관능성 폴리아민을 사

용할 수 있기는 하지만, 이들은 바람직하게는 지방족 또는 시클로지방족 디아민이다. 일반적으로, 추가의 관능기, 예컨대, 예를 들어, OH 기를 함유하는 폴리아민을 사용할 수 있다. 상온 또는 약간 상승된 주위 온도, 예를 들어 20°C 내지 60°C에서 중합체 주쇄 내로 혼입되지 않는 폴리아민 가교제는 반응성 분산액의 제조 동안에 즉시 또는 후속되는 시점에서 혼합된다. 적합한 지방족 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-프로필렌디아민, 1,4-테트라메틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민 및 디에틸렌트리아민이다.

- [0039] 분산액은 응고제를 포함할 수 있다. 응고제는 특정 조건, 예컨대, 예를 들어, 특정 온도에서 폴리우레탄의 응고를 초래하는 염 또는 산, 예를 들어 유기 산의 암모늄 염이다. 이들 물질은 산-발생 화학 제제, 즉 실온에서 산이 아니지만 가온 후에 산이 되는 물질을 포함한다. 상기 화합물의 특정 예는 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 에틸렌 글리콜 포르메이트, 디에틸렌 글리콜 포르메이트, 트리에틸 시트레이트, 모노스테아릴 시트레이트 및 유기 산 에스테르를 포함한다.
- [0040] 응고제는 바람직하게는 분산액의 고체 함량을 기준으로 1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다.
- [0041] 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉되어 있는 제1 면의 반대쪽인 텍스타일 기재의 제2 면의 적어도 일부에 감압을 가함으로써, 기계적 발포체를 텍스타일 내로 흡수 또는 흡인시킨다. 이를, 진공 챔버를 텍스타일의 상응하는 구역 하에 놓음으로써, 수행할 수 있다.
- [0042] 마지막으로, 텍스타일 기재와 접촉되어 있는 폴리우레탄 기계적 발포체를 고체화시킨다. 고체화는 건조, 가열 및/또는 추가의 응고제의 작용에 의해 일어날 수 있다. 추가의 응고제의 예는 염 용액을 포함한다.
- [0043] 본 발명의 추가의 실시양태 및 측면은 하기에서 기술될 것이다. 이들은 문맥 상 명백히 달리 언급되지 않은 한 자유롭게 조합될 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서, 사용되는 텍스타일 기재는 천연 및/또는 합성 섬유를 기재로 하는 제직물, 편직물 또는 부직물이다. 텍스타일 기재는 특히 바람직하게는 부직물 (단섬유 부직물, 미세섬유 부직물 등)이다.
- [0045] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 폴리우레탄 기계적 발포체는
- [0046] A) A1) 유기 폴리이소시아네이트,
- [0047] A2) 400 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하, 바람직하게는 400 g/mol 내지 6000 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 600 g/mol 이상 내지 3000 g/mol 이하의 수평균 분자량, 및 1.5 이상 내지 6 이하, 바람직하게는 1.8 이상 내지 3 이하, 특히 바람직하게는 1.9 이상 내지 2.1 이하의 OH 관능가를 갖는 중합체성 폴리올, 및
- [0048] A3) 임의로는 32 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하의 분자량을 갖는 히드록실-관능성 화합물 및
- [0049] A4) 임의로는 이소시아네이트-반응성의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 및/또는 임의로는 비이온성 친수성화제
- [0050] 로부터 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제조하고,
- [0051] B) 후속적으로, 그의 유리 NCO 기의 전부 또는 일부를
- [0052] B1) 임의로는 32 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물 및/또는
- [0053] B2) 이소시아네이트-반응성, 바람직하게는 아미노-관능성의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제
- [0054] 와 쇠 연장시키며 반응시키고, 생성된 예비중합체를, 단계 B) 전에, 동안에 또는 후에, 물에 분산시키는 것
- [0055] 에 의해 수득가능한 음이온성 및/또는 비이온성 친수성화 폴리우레탄을 포함하고, 여기서 존재하는 임의의 잠재적 이온성 기는 중화제와의 부분 또는 완전 반응에 의해 이온 형태로 전환된다.
- [0056] 음이온성 친수성화를 달성하기 위해, NCO 기에 대해 반응성인 하나 이상의 기, 예컨대 아미노, 히드록실 또는 티올 기를 함유하고 또한 음이온성 기로서  $-COO^-$  또는  $-SO_3^-$  또는  $-PO_3^{2-}$ , 또는 잠재적 음이온성 기로서 그의 완전 또는 부분 양성자화된 산 형태를 함유하는 친수성화제를 사용하여 A4) 및/또는 B2)를 수행할 필요가 있다.
- [0057] 바람직한 수성의 음이온성 폴리우레탄 분산액은 친수성의 음이온성 기를 낮은 수준으로, 바람직하게는 고체 수지 100 g 당 0.1 내지 15 밀리당량으로 갖는다.

- [0058] 우수한 침강 안정성을 달성하기 위해, 레이저 상관 분광법에 의해 측정할 때 특정 폴리우레탄 분산액의 수평균 입경은 바람직하게는 750 nm 미만, 특히 바람직하게는 500 nm 미만 및 매우 특히 바람직하게는 400 nm 미만이다.
- [0059] NCO-관능성 예비중합체의 제조 동안에, 성분 A1)의 화합물 중의 NCO 기 대 성분 A2) 내지 A4)의 화합물 중의 NCO-반응성 기, 예컨대 아미노, 히드록실 또는 티올 기의 비는 1.05 내지 3.5, 바람직하게는 1.2 내지 3.0, 특히 바람직하게는 1.3 내지 2.5이다.
- [0060] 단계 B)에서 아미노-관능성 화합물은, 이들 화합물 중의 이소시아네이트-반응성 아미노 기 대 예비중합체 중의 유리 이소시아네이트 기의 당량 비가 40 내지 150 %, 바람직하게는 50 내지 125 %, 특히 바람직하게는 60 내지 120 %이게 하는 양으로 사용된다.
- [0061] 성분 A1)의 적합한 폴리이소시아네이트는 당업자에게 그 자체로 공지된 2의 NCO 관능가를 갖는 방향족, 아르지 방향족, 지방족 또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트이다.
- [0062] 이러한 유형의 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체성 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 또는 임의의 요구되는 이성질체 함량을 갖는 그의 혼합물, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3- 및/또는 1,4-비스(2-이소시아네이트프로프-2-일)벤젠 (TMXDI), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (XDI), 및 C1-C8-알킬 기를 함유하는 알킬 2,6-디이소시아네이트헥사노에이트 (리신 디이소시아네이트)이다.
- [0063] 상기에서 언급된 폴리이소시아네이트외에도, 우레트디온, 이소시아누레이드, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 비례적으로 개질된 디이소시아네이트, 및 분자 당 2개 초과 NCO 기를 함유하는 개질되지 않은 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4-이소시아네이트메틸옥탄 1,8-디이소시아네이트 (노난 트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트를 또한 사용할 수 있다.
- [0064] 이들은 바람직하게는, 오로지 지방족 및/또는 시클로지방족의 결합된 이소시아네이트 기를 함유하고 2 내지 4, 바람직하게는 2 내지 2.6, 특히 바람직하게는 2 내지 2.4의 혼합물의 평균 NCO 관능가를 갖는 상기에서 언급된 유형의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이다.
- [0065] 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 이성질체성 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄, 및 그의 혼합물이 A1)에서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0066] 400 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 400 내지 6000 g/mol, 특히 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol의 수평균 분자량  $M_n$ 을 갖는 중합체성 폴리올이 A2)에서 사용된다. 이들은 바람직하게는 1.5 내지 6, 특히 바람직하게는 1.8 내지 3, 매우 특히 바람직하게는 1.9 내지 2.1의 OH 관능가를 갖는다.
- [0067] 이러한 유형의 중합체성 폴리올은 폴리우레탄 코팅 기술에서 그 자체로 공지된 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리에테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리에스테르 폴리카르보네이트 폴리올이다. 이들은 개별적으로 또는 임의의 요구되는 서로와의 혼합물로서 A2)에서 사용될 수 있다.
- [0068] 이러한 유형의 폴리에스테르 폴리올은 디- 및 임의로는 트리- 및 테트라올과 디- 및 임의로는 트리- 및 테트라카르복실산 또는 히드록시카르복실산 또는 락톤의 그 자체로 공지된 중축합물이다. 유리 폴리카르복실산 대신에, 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 저급 알코올의 상응하는 폴리카르복실레이트를 또한 폴리에스테르의 제조를 위해 사용할 수 있다.
- [0069] 적합한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 또한 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 이성질체, 네오펜틸 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 히드록시피발레이트이고, 여기서 1,6-헥산디올 및 이성질체, 네오펜틸 글리콜 및 네오펜틸 글리콜 히드록시피발레이트가 바람직하다. 또한, 폴리올, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스히드록시에틸 이소시아누레이드를 사용할 수 있다.

- [0070] 사용될 수 있는 디카르복실산은, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 2-메틸숙신산, 3,3-디에틸글루타르산 및/또는 2,2-디메틸숙신산이다. 상응하는 무수물이 또한 산 공급원으로서 사용될 수 있다.
- [0071] 에스테르화되는 폴리올의 평균 관능가가 2를 초과하기만 하면, 모노카르복실산, 예컨대 벤조산 및 헥산카르복실산이 또한 사용될 수도 있다.
- [0072] 바람직한 산은 상기에서 언급된 유형의 지방족 또는 방향족 산이다. 아디프산, 이소프탈산 및 임의로는 트리멜리트산이 특히 바람직하다.
- [0073] 말단 히드록실기를 함유하는 폴리에스테르 폴리올의 제조에서 반응 참여물로서 부수적으로 사용될 수 있는 히드록시카르복실산은, 예를 들어, 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등이다. 적합한 락톤은 카프로락톤, 부티로락톤 및 동족체이다. 카프로락톤이 바람직하다.
- [0074] 400 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol의 수평균 분자량  $M_n$ 을 갖는 히드록실-함유 폴리카르보네이트, 바람직하게는 폴리카르보네이트 디올이 역시 A2)에서 사용될 수 있다. 이들은 탄산 유도체, 예컨대 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐과 폴리올, 바람직하게는 디올의 반응에 의해 수득될 수 있다.
- [0075] 이러한 유형의 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 및 상기에서 언급된 유형의 락톤-개질된 디올이다.
- [0076] 폴리카르보네이트 디올은 바람직하게는 40 내지 100 중량%의 헥산디올, 바람직하게는 1,6-헥산디올, 및/또는 헥산디올 유도체를 포함한다. 이러한 유형의 헥산디올 유도체는 헥산디올을 기체로 하고, 말단 OH 기 외에도 에스테르 또는 에테르기를 함유한다. 이러한 유형의 유도체는 디- 또는 트리헥실렌 글리콜을 형성하는 헥산디올끼리의 에테르화 또는 헥산디올과 과량의 카프로락톤의 반응에 의해 수득될 수 있다.
- [0077] 순수 폴리카르보네이트 디올 대신에 또는 이에 추가하여, A2)에서 폴리에테르 폴리카르보네이트 디올을 또한 사용할 수 있다.
- [0078] 히드록실-함유 폴리카르보네이트는 바람직하게는 선형 구조를 갖는다.
- [0079] 폴리에테르 폴리올이 역시 A2)에서 사용될 수 있다.
- [0080] 적합한 폴리에테르 폴리올은, 예를 들어, 양이온성 개환에 의한 테트라히드로푸란의 중합에 의해 수득가능한, 폴리우레탄 화학 분야에 그 자체로 공지된 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르이다.
- [0081] 역시 적합한 폴리에테르 폴리올은 이- 또는 다관능성 출발물질 분자 상의 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및/또는 에피클로로히드린의 첨가에 의한, 그 자체로 공지된 생성물이다. 이- 또는 다관능성 출발물질 분자 상의 에틸렌 옥시드의 적어도 비례적인 첨가에 기초한 폴리에테르 폴리올이 성분 A4) (비이온성 친수성화제)로서 또한 사용될 수 있다.
- [0082] 사용될 수 있는 적합한 출발물질 분자는, 종래 기술에서 공지된 모든 화합물, 예컨대, 예를 들어, 물, 부틸 디글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 프로필렌 글리콜, 소르비톨, 에틸렌디아민, 트리에탄올아민, 1,4-부탄디올이다. 바람직한 출발물질 분자는 물, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜 및 부틸 디글리콜이다.
- [0083] 폴리우레탄 분산액의 특히 바람직한 실시양태는, 성분 A2)로서, 폴리카르보네이트 폴리올과 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 혼합물을 포함하고, 여기서 이러한 혼합물 중의 폴리카르보네이트 폴리올의 비율은 20 내지 80 중량%이고, 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 비율은 80 내지 20 중량%이다. 30 내지 75 중량%의 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 비율 및 25 내지 70 중량%의 폴리카르보네이트 폴리올의 비율이 바람직하다. 35 내지 70 중량%의 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 비율 및 30 내지 65 중량%의 폴리카르보네이트 폴리올의 비율이 특히 바람직하고, 각 경우에 단, 폴리카르보네이트 폴리올과 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 중량%의 합은 100 %이고, 성분 A2)에서 폴리카르보네이트 폴리올과 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르 폴리올의 합의 비율은 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량%, 특히 바람직하게는 70 중량% 이상이다.

- [0084] 성분 A3)의 화합물은 62 내지 400 g/mol의 분자량을 갖는다.
- [0085] 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는, 상기 분자량 범위 내의 폴리올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-시클 로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 히드록시논 디히드록시에틸 에테르, 비스페놀 A (2,2-비스(4- 히드록시페닐)프로판), 수소화 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판), 트리메틸올프로판, 글리세 롤, 펜타에리트리톨, 및 그의 서로와의 임의의 요구되는 혼합물이 A3)에서 사용될 수 있다.
- [0086] 상기 분자량 범위 내의 에스테르 디올, 예컨대  $\alpha$ -히드록시부틸- $\epsilon$ -히드록시카프로산 에스테르,  $\omega$ -히드록시헥 실- $\gamma$ -히드록시부티르산 에스테르,  $\beta$ -히드록시에틸 아디페이트 또는  $\beta$ -히드록시에틸 테레프탈레이트가 또한 적합하다.
- [0087] 또한, 일관능성의 이소시아네이트-반응성 히드록실-함유 화합물이 A3)에서 또한 사용될 수 있다. 이러한 유형 의 일관능성 화합물의 예는 에탄올, n-부탄올, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테 르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테 르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노부틸 에 테르, 2-에틸헥산올, 1-옥탄올, 1-도데칸올, 1-헥산데칸올이다.
- [0088] 성분 A3)의 바람직한 화합물은 1,6-헥산디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜 및 트리메틸올프로판이다.
- [0089] 성분 A4)의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화 화합물은 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 히드록실 기, 및 수성 매체와의 상호 작용 시 pH-의존성 해리 평형에 관여하고 이렇게 해서 음으로 하전되거나 중성이 될 수 있는 하나 이상의 관능기, 예컨대, 예를 들어  $-\text{COO}^- \text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ ,  $-\text{PO}(\text{O}^- \text{M}^+)_2$  (여기서  $\text{M}^+$ 은, 예를 들 어, 금속 양이온,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NHR}_3^+$ 이고, 여기서 R은 각 경우에 C1-C12-알킬, C5-C6-시클로알킬 및/또는 C2-C4-히 드록시알킬 라디칼일 수 있음)를 함유하는 모든 화합물을 의미한다. 적합한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친 수성화 화합물은 모노- 및 디히드록시카르복실산, 모노- 및 디히드록시술포산, 및 모노- 및 디히드록시포스폰산, 및 그의 염이다. 이러한 유형의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제의 예는 디메 틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, 말산, 시트르산, 글리콜산, 락트산 및 DE-A 2 446 440, 5 내지 9 페이지, 화학식 I 내지 III에 기술된 바와 같은, 2-부텐디올과  $\text{NaHSO}_3$ 의 프로폭실화 첨가생성물이다. 성분 A4)의 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 카르복실레이트 또는 카르복실산 기 및/또는 술포네이트 기를 함유하는 상기에서 언급된 유형의 것이다.
- [0090] 특히 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제 A4)는 이온성 또는 잠재적 이온성 기로서 카르복실레 이트 또는 카르복실산 기를 함유하는 것, 예컨대 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산 및 히드록시피발산, 또 는 그의 염이다.
- [0091] 성분 A4)의 적합한 비이온성 친수성화 화합물은, 예를 들어, 하나 이상의 히드록실 또는 아미노 기, 바람직하게 는 하나 이상의 히드록실 기를 함유하는 폴리옥시알킬렌 에테르이다.
- [0092] 그 예는 적합한 출발물질 분자의 알콕실화에 의해 그 자체로 공지된 방식으로 얻어질 수 있는 (예를 들어, 문헌 [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th Edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pp. 31-38]), 통계학적 평균으로 분자 당 5 내지 70 개, 바람직 하게는 7 내지 55 개의 에틸렌 옥시드 단위를 함유하는 모노히드록실-관능성 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알 콜이다.
- [0093] 이들은 존재하는 모든 알킬렌 옥시드 단위를 기준으로 30 몰% 이상, 바람직하게는 40 몰% 이상의 에틸렌 옥시드 단위를 함유하는 순수 폴리에틸렌 옥시드 에테르 또는 혼합된 폴리알킬렌 옥시드 에테르이다.
- [0094] 특히 바람직한 비이온성 화합물은 40 내지 100 몰%의 에틸렌 옥시드 단위 및 0 내지 60 몰%의 프로필렌 옥시드 단위를 함유하는 일관능성의 혼합된 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.
- [0095] 이러한 유형의 비이온성 친수성화제를 위한 적합한 출발물질 분자는 포화 모노알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n- 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체성 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체성 메틸시클로헥

산을 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알콜, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예컨대, 예를 들어, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알콜, 예컨대 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레일 알콜, 방향족 알콜, 예컨대 페놀, 이성질체성 크레졸 또는 메톡시페놀, 아르지방족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 아니스알콜 또는 신나밀 알콜, 2급 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민, 및 헥테로시클릭 2급 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸이다. 바람직한 출발물질 분자는 상기에서 언급된 유형의 포화 모노알콜이다. 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 또는 n-부탄올이 출발물질 분자로서 특히 바람직하게 사용된다.

[0096] 알콕실화 반응에 적합한 알킬렌 옥시드는 특히 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이고, 이들은 알콕실화 반응에서 임의의 요구되는 순서대로 또는 또한 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0097] 디- 또는 폴리아민, 예컨대 1,2-에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리아미노노난, 1,3- 및 1,4-크실릴렌디아민, α, α, α', α'-테트라메틸-1,3- 및 -1,4-크실릴렌디아민 및 4,4-디아미노디시클로헥실메탄 및/또는 디메틸에틸렌디아민이 성분 B1)로서 사용될 수 있다. 역시 히드라진 또는 히드라지드, 예컨대 아디포히드라지드를 사용할 수 있다. 이소포론디아민, 1,2-에틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 히드라진 및 디에틸렌트리아민이 바람직하다.

[0098] 또한, 1급 아미노 기 외에도, 2급 아미노 기를 또한 함유하거나, 아미노 기 (1급 또는 2급) 외에도 OH 기를 또한 함유하는 화합물이 성분 B1)로서 또한 사용될 수 있다. 그 예는 1급/2급 아민, 예컨대 디에탄올아민, 3-아미노-1-메틸아미노프로판, 3-아미노-1-에틸아미노프로판, 3-아미노-1-시클로헥실아미노프로판, 3-아미노-1-메틸아미노부탄, 및 알칸올아민, 예컨대 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 및 네오펜탄올아민이다.

[0099] 또한, 일관능성 이소시아네이트-반응성 아미노 화합물, 예컨대, 예를 들어 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘, 또는 그의 적합한 치환된 유도체, 디1급 아민 및 모노카르복실산으로부터 제조된 아미도아민, 디1급 아민, 1급/3급 아민의 모노케팀, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민이 또한 성분 B1)로서 사용될 수 있다.

[0100] 성분 B1)의 바람직한 화합물은 1,2-에틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄 및 이소포론디아민이다.

[0101] 성분 B2)의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화 화합물은 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 바람직하게는 아미노 기, 및 수성 매체와의 상호 작용 시 pH-의존성 해리 평형에 관여하고 이렇게 해서 음으로 하전되거나 중성이 될 수 있는 하나 이상의 관능기, 예컨대, 예를 들어  $-COO^-M^+$ ,  $-SO_3^-M^+$ ,  $-PO(O^-M^+)_2$  (여기서  $M^+$ 은, 예를 들어, 금속 양이온,  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NHR_3^+$ 이고, 여기서 R은 각 경우에 C1-C12-알킬 라디칼, C5-C6-시클로알킬 라디칼 및/또는 C2-C4-히드록시알킬 라디칼일 수 있음)를 함유하는 모든 화합물을 의미한다.

[0102] 적합한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화 화합물은 모노- 및 디아미노카르복실산, 모노- 및 디아미노술폰산 및 모노- 및 디아미노포스폰산, 및 그의 염이다. 이러한 유형의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제의 예는 N-(2-아미노에틸)-β-알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)-에탄술폰산, 에틸렌디아민프로필- 또는 -부틸술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민-β-에틸술폰산, 글리신, 알라닌, 타우린, 리신, 3,5-디아미노벤조산, 및 IPDA와 아크릴산의 첨가 반응의 생성물 (EP-A 0 916 647, 실시예 1)이다. 또한, WO-A 01/88006에 공지된 시클로헥실아미노프로판술폰산 (CAPA)이 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제로 사용될 수 있다.

[0103] 성분 B2)의 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는, 카르복실레이트 또는 카르복실산 기 및/또는 술포네이트 기를 함유하는 상기에서 언급된 유형의 것, 예컨대 N-(2-아미노에틸)-β-알라닌의, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산의, 또는 IPDA와 아크릴산의 첨가 반응의 생성물 (EP-A 0 916 647, 실시예 1)의 염이다.

[0104] 상기 친수성화를 또한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 비이온성 친수성화제의 혼합물을 사용하여 수행할 수 있다.

[0105] 특정 폴리우레탄 분산액의 제조에 대한 바람직한 실시양태에서, 성분 A1) 내지 A4) 및 성분 B1) 내지 B2)는 하기 양으로 사용되고, 여기서 개별 양들은 항상 합하여 100 중량%가 된다:

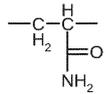
- [0106] 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로
- [0107] 5 내지 40 중량%의 성분 A1),
- [0108] 55 내지 90 중량%의 A2),
- [0109] 0.5 내지 20 중량%의 성분 A3)과 B1)의 합,
- [0110] 0.1 내지 25 중량%의 성분 A4)와 B2)의 합 (여기서 0.1 내지 5 중량%의, A4) 및/또는 B2)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용됨).
- [0111] 특정 폴리우레탄 분산액의 제조에 대한 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 A1) 내지 A4) 및 성분 B1) 내지 B2)는 하기 양으로 사용되고, 여기서 개별 양들은 항상 합하여 100 중량%가 된다:
- [0112] 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로
- [0113] 5 내지 35 중량%의 성분 A1),
- [0114] 60 내지 90 중량%의 A2),
- [0115] 0.5 내지 15 중량%의 성분 A3)과 B1)의 합,
- [0116] 0.1 내지 15 중량%의 성분 A4)와 B2)의 합 (여기서 0.2 내지 4 중량%의, A4) 및/또는 B2)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용됨).
- [0117] 특정 폴리우레탄 분산액의 제조에 대한 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 A1) 내지 A4) 및 성분 B1) 내지 B2)는 하기 양으로 사용되고, 여기서 개별 양들은 항상 합하여 100 중량%가 된다:
- [0118] 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로
- [0119] 10 내지 30 중량%의 성분 A1),
- [0120] 65 내지 85 중량%의 A2),
- [0121] 0.5 내지 14 중량%의 성분 A3)과 B1)의 합,
- [0122] 0.1 내지 13.5 중량%의 성분 A4)와 B2)의 합 (여기서 0.5 내지 3.0 중량%의, A4) 및/또는 B2)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용됨).
- [0123] 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액의 제조를, 균일 또는 다단계 반응에서, 하나 이상의 단계에서, 일부를 분산 상 중에서 수행할 수 있다. A1) 내지 A4)로부터의 완전 또는 부분 중첨가 후에, 분산, 유회 또는 용해 단계를 수행한다. 요구된다면, 분산 상에서의 추가의 중첨가 또는 개질을 후속적으로 수행한다.
- [0124] 여기서 종래 기술에서 공지된 모든 공정, 예컨대, 예를 들어, 예비중합체 혼합 공정, 아세톤 공정 또는 용융 분산 공정을 사용할 수 있다. 아세톤 공정을 바람직하게 사용한다.
- [0125] 아세톤 공정을 통해 제조하는 경우에, 이소시아네이트-관능성 폴리우레탄 예비중합체를 제조하기 위해 구성 성분 A2) 내지 A4) 중 전부 또는 일부 및 폴리이소시아네이트 성분 A1)을 통상적으로 초기에 혼합시키고, 임의로는 물과 혼화성이지만 이소시아네이트 기에 대해서는 불활성인 용매로써 희석하고, 50 내지 120°C 범위의 온도로 가열한다. 상기 이소시아네이트 첨가 반응을 가속화시키기 위해, 폴리우레탄 화학 분야에 공지된 촉매를 사용할 수 있다.
- [0126] 적합한 용매는 통상적인 지방족의 케토-관능성 용매, 예컨대 아세톤, 2-부탄온이고, 이들을 제조 초기에 첨가할 수 있을 뿐만 아니라, 요구된다면, 나중에 부분적으로 첨가할 수도 있다. 아세톤 및 2-부탄온이 바람직하다.
- [0127] 기타 용매, 예컨대 크실렌, 톨루엔, 시클로헥산, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 에테르 또는 에스테르 단위를 함유하는 용매를 또한 사용할 수 있고, 완전히 또는 부분적으로 증류시킬 수 있거나, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈의 경우에는, 이들이 분산액 중에 완전히 남아있을 수 있다. 그러나, 통상적인 지방족의 케토-관능성 용매 이외의 기타 용매는 바람직하게는 사용되지 않는다.
- [0128] A1) 내지 A4) 중에서 반응 초기에 첨가되지 않은 임의의 구성 성분을 후속적으로 계량 첨가한다.
- [0129] A1) 내지 A4)로부터 폴리우레탄 예비중합체를 제조할 때, 이소시아네이트 기 대 이소시아네이트-반응성 기의 몰비는 1.05 내지 3.5, 바람직하게는 1.2 내지 3.0, 특히 바람직하게는 1.3 내지 2.5이다.

- [0130] 성분 A1) 내지 A4)를 예비중합체로 전환시키는 것을 부분적으로 또는 완전히 수행하지만, 바람직하게는 완전히 수행한다. 따라서, 유리 이소시아네이트 기를 함유하는 폴리우레탄 예비중합체는 고체 상태로 또는 용액으로서 수득된다.
- [0131] 잠재적 음이온성 기를 음이온성 기로 부분 또는 완전 전환시키기 위한 중화 단계에서는, 염기, 예컨대 3급 아민, 예를 들어 각각의 알킬 라디칼 내에 1 내지 12 개의 C 원자, 바람직하게는 1 내지 6 개의 C 원자, 특히 바람직하게는 2 내지 3 개의 C 원자를 갖는 트리알킬아민 또는 알칼리 금속 염기, 예컨대 상응하는 히드록시드를 사용한다.
- [0132] 그 예는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리프로필아민, N-메틸모르폴린, 메틸디이소프로필아민, 에틸디이소프로필아민 및 디이소프로필에틸아민이다. 상기 알킬 라디칼은 또한 예를 들어, 디알킬모노알칸올아민, 알킬디알칸올아민 및 트리알칸올아민의 경우에서와 같이, 히드록실 기를 가질 수 있다. 요구된다면, 사용될 수 있는 중화제는 또한 무기 염기, 예컨대 수성 암모니아 용액 또는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이다.
- [0133] 암모니아, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민 또는 디이소프로필에틸아민 뿐만 아니라 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 바람직하고, 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 특히 바람직하다.
- [0134] 염기의 몰량은 중화되는 산 기의 몰량의 50 내지 125 몰%, 바람직하게는 70 내지 100 몰%이다. 중화를 또한, 분산을 위한 물이 이미 중화제를 포함하고 있다면, 분산과 동시에 수행할 수 있다.
- [0135] 추가의 공정 단계에서, 생성되는 예비중합체가, 아직 용해되지 않았거나 단지 부분적으로만 용해된 경우에는, 이를 지방족 케톤, 예컨대 아세톤 또는 2-부탄올을 사용하여 후속적으로 용해시킨다.
- [0136] 단계 B)에서의 쇠 연장에서, NH<sub>2</sub>- 및/또는 NH-관능성 성분은 예비중합체의 남아있는 이소시아네이트 기와 부분적으로 또는 완전히 반응한다. 상기 쇠 연장/중결을 바람직하게는 물에의 분산 전에 수행한다.
- [0137] 쇠 중결을 위해서는, 이소시아네이트-반응성 기를 함유하는 아민 B1), 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘, 또는 적합한 그의 치환된 유도체, 디1급 아민 및 모노카르복실산으로부터 제조된 아미도아민, 디1급 아민, 1급/3급 아민의 모노케팀, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민을 통상적으로 사용한다.
- [0138] 부분 또는 완전 쇠 연장을, NH<sub>2</sub> 또는 NH 기를 함유하는, 규정 B2)에 상응하는 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제를 사용하여 수행하는 경우에, 예비중합체의 쇠 연장을 바람직하게는 분산 전에 수행한다.
- [0139] 본 발명에 따른 방법에서 아민계 성분 B1) 및 B2)를 임의로는 물- 또는 용매-희석된 형태로, 개별적으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있고, 여기서 임의의 첨가 순서가 원칙적으로 가능하다.
- [0140] 물 또는 유기 용매를 부수적으로 희석제로서 사용하는 경우, 쇠 연장을 위해 B)에서 사용되는 성분 내 희석제 함량은 바람직하게는 70 내지 95 중량%이다.
- [0141] 분산을 바람직하게는 쇠 연장 후에 수행한다. 이를 위해, 용해되고 쇠 연장된 폴리우레탄 중합체를 임의로는 고 전단, 예컨대, 예를 들어, 강한 교반을 사용하여 분산을 위한 물 내로 혼입시키거나, 역으로 분산을 위한 물을 쇠 연장된 폴리우레탄 중합체 용액 내로 교반 첨가한다. 물을 바람직하게는 용해된 쇠 연장된 폴리우레탄 중합체에 첨가한다.
- [0142] 분산 단계 후 분산액 중에 여전히 존재하는 용매를 통상적으로 후속적으로 증류를 통해 제거한다. 분산 동안에 제거하는 것도 역시 가능하다.
- [0143] 폴리우레탄 분산액 중의 유기 용매의 잔류 함량은 전체 분산액을 기준으로 전형적으로 1.0 중량% 미만이다.
- [0144] 폴리우레탄 분산액의 pH는 전형적으로 9.0 미만, 바람직하게는 8.5 미만, 특히 바람직하게는 8.0 미만 및 매우 특히 바람직하게는 6.0 내지 7.5이다.
- [0145] 폴리우레탄 분산액의 고체 함량은 40 내지 70 중량%, 바람직하게는 50 내지 65 중량%, 특히 바람직하게는 55 내지 65 중량%이다.
- [0146] 분산액은 또한 음이온성 친수성화 폴리우레탄 외에도 응고제를 포함할 수 있다.

[0147] 사용될 수 있는 상기 응고제는 2개 이상의 양이온성 기를 함유하는 모든 유기 화합물, 바람직하게는 종래 기술에서 공지된 모든 양이온성 응집제 및 침전제, 예컨대 폴리[2-(N,N,N-트리메틸아미노)에틸 아크릴레이트]의, 폴리에틸렌이민의, 폴리[N-(디메틸아미노-메틸)아크릴아미드]의, 치환된 아크릴아미드의, 치환된 메타크릴아미드의, N-비닐포름아미드의, N-비닐아세트아미드의, N-비닐이미다졸의, 2-비닐피리딘의 또는 4-비닐피리딘의 염의 양이온성 단독중합체 또는 공중합체이다.

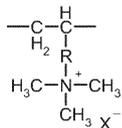
[0148] 바람직한 추가의 응고제는 하기 화학식 2의 구조 단위를 함유하는 아크릴아미드의 양이온성 공중합체, 특히 바람직하게는 하기 화학식 1의 구조 단위 및 하기 화학식 2의 구조 단위를 함유하는 아크릴아미드의 양이온성 공중합체이다.

**화학식 1**



[0149]

**화학식 2**



[0150]

[0151] 상기 식에서,

[0152] R은 C=O, -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이고,

[0153] X<sup>-</sup>는 할라이드 이온, 바람직하게는 클로라이드이다.

[0154] 사용되는 양이온성 응고제는 특히 바람직하게는 500,000 내지 50,000,000 g/mol의 수평균 분자량을 갖는, 이러한 유형의 중합체이다.

[0155] 이러한 유형의 응고제는 예를 들어, 하수 슬러지를 위한 응집제로서 상표명 프라에스톨(Praestol)® (독일 크레펠트 소재의 데구사 스톡하우젠(Degussa Stockhausen))로서 시판되고 있다. 프라에스톨® 유형의 바람직한 응고제는 프라에스톨® K111L, K122L, K133L, BC 270L, K 144L, K 166L, BC 55L, 185K, 187K, 190K, K222L, K232L, K233L, K234L, K255L, K332L, K 333L, K 334L, E 125, E 150, 및 그의 혼합물이다. 매우 특히 바람직한 응고제는 프라에스톨® 185K, 187K 및 190K, 및 그의 혼합물이다.

[0156] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서 폴리우레탄 기계적 발포체는 텍스타일 기재와의 접촉 전에 5 Pa s (20°C) 이상 내지 50 Pa s (20°C) 이하의 점도를 갖는다. 바람직한 범위는 10 Pa s (20°C) 이상 내지 40 Pa s (20°C) 이하이다. 점도를 40 s<sup>-1</sup>의 전단 속도에서 DIN 53019에 따라 콘-플레이트 점도계를 사용하여 측정할 수 있다.

[0157] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉되어 있는 제1 면의 반대쪽인 텍스타일 기재의 제2 면의 적어도 일부에 적용되는 감압은 1 mbar 이상 내지 800 mbar 이하이다. 바람직하게는 이러한 압력은 10 mbar 이상 내지 700 mbar 이하, 보다 바람직하게는 50 mbar 이상 내지 500 mbar 이하이다. 특정 압력의 선택은 도포가능한 기계적 발포체의 밀도 및 점도 및 고체화 후의 폴리우레탄 기계적 발포체의 요구되는 두께에 따라 달라진다.

[0158] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 텍스타일 기재와 접촉되어 있는 폴리우레탄 기계적 발포체를 고체화시키는 것을 60°C 이상 내지 180°C 이하의 범위의 온도로 가열함으로써 수행한다. 바람직한 온도 범위는 80°C 이상 내지 120°C 이하이다.

- [0159] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서 폴리우레탄 기계적 발포체를 10  $\mu\text{m}$  이상 내지 3000  $\mu\text{m}$  이하의 습윤 필름 두께로 텍스타일 기재의 제1 면의 적어도 일부에 적용한다. 바람직한 습윤 필름 두께는 10  $\mu\text{m}$  이상 내지 2000  $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 10  $\mu\text{m}$  이상 내지 1000  $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0160] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서 본 방법은 텍스타일 기재의 제1 면의 적어도 일부를 도포가능한 폴리우레탄 기계적 발포체와 접촉시키기 전에, 텍스타일 기재를 염 용액과 접촉시키는 단계를 또한 포함한다. 용액 중의 염은 유기 또는 무기 염일 수 있다. 유기 염의 예는 원소 주기율표의 제5 주족의 하나 이상의 원소의 유기 오늄 염이다.
- [0161] 염 용액은 개질된 셀룰로스, 예컨대 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 프로필셀룰로스, 히드록시메틸셀룰로스, 히드록시에틸셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스, 히드록시프로필메틸셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스, 카르복시에틸셀룰로스 및/또는 카르복시프로필셀룰로스를 또한 포함할 수 있다.
- [0162] 염 용액 중의 염의 농도는, 예를 들어, 염 용액의 총중량을 기준으로, 10 중량 ppm 이상 내지 10 중량% 이하의 범위일 수 있다.
- [0163] 바람직하게는 유기 오늄 염은 3급 암모늄 염, 4급 암모늄 염, 3급 포스포늄 염 및 4급 포스포늄 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 점에 있어서, 3급 염은 양성자화된 3급 아민 또는 포스핀으로서 이해되어야 한다.
- [0164] 보다 바람직하게는 유기 오늄 염은 (클로로-히드록시알킬)트리알킬암모늄 염, 트리알킬[(트리알콕시실릴)알킬]암모늄 염, 트리알킬알콕실 암모늄 염, 트리알킬암모늄 에피히드린아민 염, N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시알킬)알킬렌디아민의 모노암모늄 염 및 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시알킬)알킬렌디아민의 디암모늄 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 유형의 바람직한 염은 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸암모늄 클로라이드 (CHPTAC), 디메틸옥타데실[3-(트리메톡시실릴)프로필]암모늄 클로라이드, 디메틸 옥타데실 히드록시에틸암모늄 니트레이트, N,N,N-트리메틸암모늄 에피히드린아민 염, N,N,N-트리메틸암모늄 에피히드린암모늄 염, N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시펜틸)에틸렌디아민의 모노암모늄 염 및 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시펜틸)에틸렌디아민의 디암모늄 염이다.
- [0165] 무기 염의 예는 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토금속 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 무기 염은 특히 바람직하게는 알칼리 금속 할로겐화물, 알칼리 금속 질산염, 알칼리 금속 인산염, 알칼리 금속 황산염, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 탄산수소염, 알칼리 토금속 할로겐화물, 알칼리 토금속 인산염, 알칼리 토금속 질산염, 알칼리 토금속 황산염, 알칼리 토금속 탄산염 및 알칼리 토금속 탄산수소염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 염이다. 무기 염은 매우 특히 바람직하게는 염화나트륨, 염화칼륨, 황산나트륨, 탄산나트륨, 황산칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 염화마그네슘, 황산마그네슘, 염화칼슘 또는 황산칼슘이다. 무기 염은 보다 더 바람직하게는 염화칼슘 또는 염화마그네슘이다.
- [0166] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 코팅된 텍스타일이다. 한 실시양태에서 코팅된 텍스타일은 합성 가죽이다.
- [0167] 본 발명은 하기 도면을 참조하여 추가로 기술될 것이지만 어떻게든 제한되지 않는다.
- [0168] 도 1은 본 발명에 따른 방법을 개략적으로 도시한다.
- [0169] 도 1에서, 본 발명에 따른 방법이 개략적으로 도시되어 있다. 텍스타일 기재 (1)의 상면을 저장 용기 (3) 내에 저장된 액체 폴리우레탄 기계적 발포체 (2)와 접촉시킨다. 텍스타일 기재 (1)를 화살표로 나타내어진 방향으로 움직임으로써, 예를 들어 롤-투-롤(roll-to-roll) 공정에서, 연속적 제조를 허용한다. 폴리우레탄 기계적 발포체는 텍스타일 기재 (1) 상에 층 (4)을 형성한다. 또한, 텍스타일 기재 (1)를 진공 챔버 (5) 상에 통과시킨다. 이렇게 해서 감압이 텍스타일 기재 (1)의 저면에 가해지도록 한다. 감압의 작용에 의해, 액체 폴리우레탄 기계적 발포체의 층 (4)이 적어도 부분적으로 텍스타일 기재 (1) 내로 하향 흡인된다. 이어서 폴리우레탄 기계적 발포체를 예를 들어 열 또는 화학 작용을 통해 경화시킨다 (도시되지 않음). 이미 언급된 바와 같이, 또한 텍스타일 기재를 폴리우레탄 기계적 발포체 (2)의 적용 전에 염 용액과 접촉시킬 수 있다 (도시되지 않음).

도면

도면1

