



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0129456
(43) 공개일자 2009년12월16일

(51) Int. Cl.

C08J 3/03 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01) *C08K 5/541* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7020866

(22) 출원일자 2008년03월14일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년10월06일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/053077

(87) 국제공개번호 WO 2008/113755
국제공개일자 2008년09월25일(30) 우선권주장
07104557.9 2007년03월21일
유럽특허청(EPO)(EP)
07104899.5 2007년03월26일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 루드비히afen, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)

(72) 발명자

부스토스 니디아

독일 68309 만하임 마리아-세라-슈트라쎄 13
바이저 위르겐

독일 69198 슈리스하임 파노라마슈트라쎄 39

(74) 대리인
김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 12 항

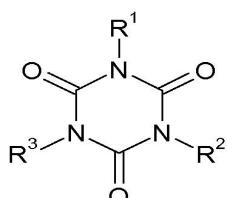
(54) 수분산액 및 시트형 기재의 제조에서의 이의 용도

(57) 요 약

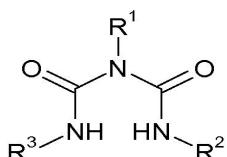
본 발명은

- (A) 1 이상의 폴리우레탄,
- (B) 하기 화학식 (Ia) 또는 (Ib)의 1 이상의 화합물, 및
- (C) 반응기를 갖는 1 이상의 실리콘 화합물

을 포함하는 수분산액에 관한 것이다:



I a



I b

상기 식 중,

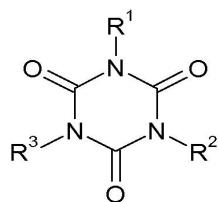
 R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있으며, A^1-NCO 및 $\text{A}^1-\text{NH-CO-X}$ 로부터 선택되고, 여기서 A^1 은 2~20개의 탄소 원자를 갖는 스페이서(spacer)이며, X 는 $\text{O}(\text{AO})_x\text{R}^4$ 로부터 선택되고, AO 는 C_2-C_4 -알킬렌 옥시드이며, x 는 1~50 범위의 정수이고, R^4 는 수소 및 C_1-C_{30} -알킬로부터 선택된다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 1 이상의 폴리우레탄,
 - (B) 하기 화학식 (Ia) 또는 (Ib)의 1 이상의 화합물, 및
 - (C) 반응기를 갖는 1 이상의 실리콘 화합물

을 포함하는 수분산액:



| a



| b

상기 식 중,

R^1 , R^2 및 R^3 는 동일하거나 상이할 수 있으며, A^1-NCO 및 $A^1-NH-CO-X$ 로부터 선택되고, 여기서

A^1 은 2~20개의 탄소 원자를 갖는 스페이서(spacer)이며,

X는 $O(AO)_xR^4$ 로부터 선택되고,

AO는 C_2 - C_4 -알킬렌 옥시드이며,

x 는 1~50 범위의 정수이고,

R 는 주로

청구항 2

제1항에

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리콘 화합물 (C)는 분자당 1~4개의 아미노기를 갖는 실리콘 화합물, 분자 당 1~4개의 아미노알킬아미노기를 갖는 실리콘 화합물 및 분자당 1~4개의 COOH 기를 갖는 실리콘 화합물로부

이 글은

- 제18 대가 제38 0-1-1-1 0-1-1-1,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 A¹은 페닐렌, 툴루일렌 및 C₂-C₁₂-알킬렌으로부터 선택되는 것

三三三

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 수분산액의 다층 시트형 기재의 제조를 위한 용도.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 수분산액을 이용한 다층 시트형 기재의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 제1 단계에서 시트형 바디를 실리콘으로부터 제조하고, 제2 단계에서는 이에 구조를 제공하며, 제3 단계에서는 상기 구조화된 바디에 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 수분산액을 도포하고 경화시키며, 제4 단계에서는 전술한 단계로부터의 층을 시트형 기재 상에 이송시키는 것인 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 따른 방법에 의해 제조한 다층 시트형 기재.

청구항 10

제9항에 있어서, 플라스틱 필름, 가죽, 인조 가죽, 직물 및 플라스틱을 포함하는 성형체에서 선택되는 것인 다층 시트형 기재.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 따른 다층 시트형 기재의 자동차 내장 부품, 신발, 직물 및 가구의 제조를 위한 용도.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 따른 다층 시트형 기재를 이용하여 제조한 자동차 내장 부품, 신발, 직물 또는 가구.

명세서

기술 분야

<1>

본 발명은

<2>

(A) 1 이상의 폴리우레탄,

<3>

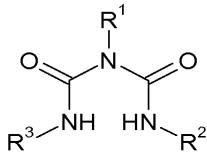
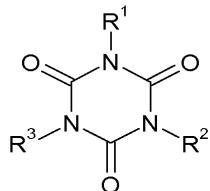
(B) 하기 화학식 (Ia) 또는 (Ib)의 1 이상의 화합물, 및

<4>

(C) 반응기를 갖는 1 이상의 실리콘 화합물

<5>

을 포함하는 수분산액에 관한 것이다:



I a

I b

<6>

상기 식 중,

<8>

R^1 , R^2 및 R^3 는 동일하거나 상이할 수 있으며, A^1-NCO 및 $\text{A}^1-\text{NH-CO-X}$ 로부터 선택되고, 여기서

<9>

A^1 은 2~20개의 탄소 원자를 갖는 스페이서(spacer)이며,

<10>

X 는 $\text{O}(\text{AO})_x\text{R}^4$ 로부터 선택되고,

<11>

AO 는 C_2-C_4 -알킬렌 옥시드이며,

- <12> x는 1~50 범위의 정수이고,
 <13> R⁴는 수소 및 C₁-C₃₀-알킬로부터 선택된다.

배 경 기술

- <14> 수성 실리콘 함유 분산액은 수많은 용도를 보유한다. 따라서, 이는, 예를 들어 시트형 기재, 예를 들어 직물 또는 가죽에 발수성을 부여하는 데 사용된다. 특정 용도는, 예를 들어 WO 05/47549에 개시되어 있는 바와 같은 리버스 롤 코팅 공정(reverse roll coating process)에 의한 가죽 코팅이다. 가죽이 코팅된 정상층은 촉감 특성(haptic property)에 결정적인 역할을 한다.
- <15> DE 20 2006 007 957 U1에는 평균 직경이 3~13 μm인 입자를 갖고, 코팅하려는 가죽에 리버스 롤 코팅 공정에 의해 정상층으로서 도포되는 폴리우레탄 분산액에 첨가되는 실리콘 분산액을 이용하여 무두질된 가죽(dressed leather)을 제조할 수 있다. 그러나, 이러한 방식으로 코팅된 가죽의 견뢰도, 특히 영구 취급 견뢰도(permanent handle fastness)는 더욱 향상될 수 있다. 더욱이, 매트릭스의 유용성은 더욱 향상될 수 있다.
- <16> 따라서, 본 목적은 특히 리버스 롤 코팅 공정에 의해 기재를 코팅하는 데 적합한 실리콘 분산액을 제공하는 것이다. 또한, 본 목적은 우수한 견뢰도, 특히 마찰 견뢰도 및 우수한 취급성을 보유하는 코팅된 기재를 제공하는 것이다. 또한 본 목적은 전술된 코팅 기재를 제공하고 이를 통해 실시될 수 있는 코팅된 기재의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

- <17> 따라서, 시초에 정의된 수분산액을 발견하였다.
- <18> 본 발명에 따른 수분산액은 (A) 본 원과 관련하여 폴리우레탄 (A)로서 또한 명명된 1 이상의 폴리우레탄을 포함한다.
- <19> 폴리우레탄 (A)는 열가소성 폴리우레탄인 것이 바람직하다. 열가소성 폴리우레탄(또한, 짧게는 TPU라고도 일컬음) 및 이로부터 제조된 분산액이 이와 같이 공지되어 있다.
- <20> 폴리우레탄 (A)는 일반적으로 알려져 있으며, 시판되고 있고, 일반적으로 예를 들어, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 부분을 포함하는 상대적으로 고분자량인 폴리히드록시 화합물을 포함하는 연질 상 및 저분자량 사슬 연장제 및 디- 또는 폴리이소시아네이트로부터 형성되는 경질 우레탄 상으로 일반적으로 구성된다.
- <21> 폴리우레탄 (A)의 제조 방법이 일반적으로 공지되어 있다. 일반적으로, 폴리우레탄 (A)는
- <22> (a) 이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트를,
- <23> (b) 분자량 (M_w)이 통상적으로 500~10,000 g/mol, 바람직하게는 500~5,000 g/mol, 특히 바람직하게는 800~3,000 g/mol인, 이소시아네이트에 대해서 반응성인 화합물, 및
- <24> (c) 분자량이 50~499인 사슬 연장제와, 적절한 경우,
- <25> (d) 촉매,
- <26> (e) 및/또는 통상의 첨가제의 존재 하에
- <27> 반응시켜 제조한다.
- <28> 이하, 바람직한 폴리우레탄 (A)의 제조를 위한 출발 성분 및 방법이 예로서 기술되게 된다. 폴리우레탄의 제조에 일반적으로 사용되는 성분 (a), (b), (c), 및 적절한 경우 (d) 및/또는 (e)는 예에 의해 하기 기술되게 된다:
- <29> 사용되는 이소시아네이트 (a)는 일반적으로 공지된 지방족, 지환족, 방향지방족 및/또는 방향족 이소시아네이트, 예를 들어 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 헵타- 및/또는 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 2-에틸부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 1,4- 및/또는 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산(HXDI), 시클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 1-메틸시클로헥산 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트 및/또는 디시클로헥실메탄 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-

디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트(MDI), 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(ndi), 톨루일렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸비페닐 디이소시아네이트, 1,2-디페닐에탄 디이소시아네이트 및/또는 폐닐렌 디이소시아네이트일 수 있다. 4,4'-MDI를 사용하는 것이 바람직하다. 지방족 디이소시아네이트, 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)가 또한 바람직하고, 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트(MDI), 및 전술한 이성질체의 혼합물이 특히 바람직하다.

<30> 이소시아네이트에 대해 반응성인 일반적으로 공지된 화합물, 예를 들어 폴리에스테롤, 폴리에테롤 및/또는 폴리카르보네이트디올이 이소시아네이트에 대해서 반응성인 화합물 (b)로서 사용될 수 있으며, 이는 일반적으로 분자량 (M_w)이 500~8,000 g/mol, 바람직하게는 600~6,000 g/mol, 특히 800~3,000 g/mol 범위에 있고, 바람직하게는 이소시아네이트에 대한 평균 작용기화도가 1.8~2.3, 바람직하게는 1.9~2.2, 특히 2인 용어 '폴리올'로도 약칭된다. 폴리에테르폴리올, 예를 들어 일반적으로 공지된 출발 물질 및 통상의 알킬렌 옥시드, 예를 들어 에틸렌 옥시드, 1,2-프로필렌 옥시드 및/또는 1,2-부틸렌 옥시드를 주성분으로 하는 것, 바람직하게는 폴리옥시테트라메틸렌(폴리-THF), 1,2-프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드를 주성분으로 하는 폴리에테롤을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에스테롤보다 가수분해에 대한 안정성이 높다는 이점을 보유하며, 특히 연질 폴리우레탄 (A1)의 제조에서 성분 (b)로서 바람직하다.

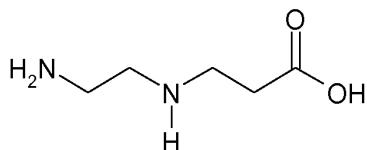
<31> 특히, 지방족 폴리카르보네이트디올, 예를 들어 1,4-부탄디올 폴리카르보네이트 및 1,6-헥산디올 폴리카르보네이트가 폴리카르보네이트디올로서 언급될 수 있다.

<32> 언급될 수 있는 폴리에스테르디올은 한편으로는 1 이상의 1차 디올, 바람직하게는 1 이상의 1차 지방족 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 또는 특히 바람직하게는 1,4-디히드록시메틸시클로헥산(이성질체 혼합물로서) 또는 전술한 디올 중 2 이상의 혼합물, 및 다른 한편으로는 1 이상의 디카르복실산, 바람직하게는 2 이상의 디카르복실산 또는 이의 무수물의 중축합에 의해 제조될 수 있는 것이다. 바람직한 디카르복실산은 지방족 디카르복실산, 예컨대 아디프산, 글루타르산, 숙신산 및 방향족 디카르복실산, 예컨대 프탈산 및 특히 이소프탈산이다.

<33> 폴리에테롤은 고활성 촉매의 존재 하에 산화알킬렌, 특히 산화에틸렌, 산화프로필렌 또는 이의 혼합물을 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-부틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올과, 또는 트리올, 예컨대 글리세롤과 부가 반응시켜 제조하는 것이 바람직하다. 이러한 고활성 촉매로는, 예를 들어 DMC 촉매로서 또한 명명되는 수산화세슘 및 이중 금속 시아나이드 촉매가 있다. 흔히 사용되는 DMC 촉매로는 아연 헥사시아노코발테이트가 있다. DMC 촉매는 반응 후 폴리에테롤에 남을 수 있지만, 바람직하게는 예를 들어 침강 또는 여과에 의해 제거된다.

<34> 한 가지 폴리올 대신에, 상이한 폴리올들의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

<35> 분산성 향상을 위해, 카르복실기 또는 설포기 (b')를 갖는 1 이상의 디올 또는 디아민, 특히 1,1-디메틸올부탄산, 1,1-디메틸올프로피온산 또는



<36>

<37> 의 알칼리 금속 또는 암모늄 염을 또한 이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물 (b)로서 상응하여 사용할 수 있다.

<38> 사용되는 사슬 연장제 (c)로는 자체 공지되어 있고 분자량이 50~499 g/mol이며 2 이상의 작용기를 갖는 지방족, 방향지방족, 방향족 및/또는 지환족 화합물, 바람직하게는 분자당 정확히 2개의 작용기를 갖는 화합물, 예를 들어 알킬렌 라디칼에 2~10개의 탄소 원자를 갖는 디아민 및/또는 알칸디올, 특히 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및/또는 분자당 3~8개의 탄소 원자를 갖는 디-, 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 헵타-, 옥타-, 노나- 및/또는 데카알킬렌 글리콜, 바람직하게는 상응하는 올리고- 및/또는 폴리프로필렌 글리콜이 있으며, 사슬 연장제 (c)로서 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

<39> 성분 (a)~(c)는 특히 바람직한 2작용성 화합물, 즉, 디이소시아네이트 (a), 2작용성 폴리올, 바람직하게는 폴리에테롤 (b), 및 2작용성 사슬 연장제, 바람직하게는 디올이다.

- <40> 특히 디이소시아네이트의 NCO 기 (a) 및 합성 성분 (b) 및 (c)의 히드록실기 간의 반응을 촉진시키는 적합한 촉매는 자체 공지된 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올, 디아자비시클로[2.2.2]옥탄('DABCO') 및 유사 3차 아민, 특히 유기 금속 화합물, 예컨대 티탄산 에스테르, 철 화합물, 예컨대, 철(III) 아세틸아세토네이트, 주석 화합물, 예를 들어 주석 디아세테이트, 주석 디옥타노에이트, 주석 디라우레이트 및 지방족 카르복실산의 디알킬주석 염, 예컨대 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트 등이 있다. 상기 촉매는 일반적으로 성분 (b) 100 중량부당 0.0001~0.1 중량부의 양으로 사용된다.
- <41> 촉매 (d) 이외에, 보조제 및/또는 첨가제 (e)를 또한 성분 (a)~(c)에 첨가할 수 있다. 밸포제, 블로킹 방지제, 표면 활성 물질, 충전제, 예를 들어 나노입자를 주성분으로 하는 충전제, 특히 CaCO_3 를 주성분으로 하는 충전제, 또한 조핵제, 윤활제, 염료 및 안료, 항산화제, 예를 들어 가수분해, 광, 열 또는 변색에 대한 항산화제, 무기 및/또는 유기 충전제, 강화제 및 가소제, 금속 불활성제를 예로서 언급할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 성분 (e)로는 또한 가수분해 안정화제, 예컨대 중합체 및 저분자량 카르보디이미드를 들 수 있다. 연질 폴리우레탄은 트리아졸 및/또는 트리아졸 유도체 및 항산화제를 해당 연질 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 0.1~5 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 적합한 항산화제는 보호하려는 플라스틱 내에서의 바라지 않는 산성 과정을 억제하거나 방지하는 물질이다. 일반적으로, 항산화제는 시판되고 있다. 항산화제의 예로는 입체 장애된 폐놀, 방향족 아민, 티오시너지스트(thiosynergist), 3가 인의 유기인 화합물 및 입체 장애된 아민 광안정화제가 있다. 입체 장애된 폐놀의 예는 문헌[Plastics Additive Handbook, 5th Edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munich, 2001 ([1]), pages 98-107 and page 116 - page 121]에서 확인되게 된다. 방향족 아민의 예는 상기 문헌[[1], pages 107-108]에서 확인되게 된다. 티오시너지스트의 예는 문헌[[1], pages 104-105 and pages 112-113]에 제시되어 있다. 아인산염의 예는 문헌[[1], pages 109-112]에서 확인되게 된다. 입체 장애된 아민 광안정화제의 예는 문헌[[1], pages 123-136]에 제시되어 있다. 폐놀계 항산화제는 바람직하게는 항산화제 혼합물에 사용하는 데 적합하다. 바람직한 실시양태에서, 항산화제, 특히 폐놀계 항산화제는 물질량이 350 g/mol, 특히 바람직하게는 700 g/mol 초과이며, 최대 물질량 (M_w)이 10,000 g/mol 이하, 바람직하게는 3,000 g/mol 이하이다. 또한, 이는 융점이 180°C 이하인 것이 바람직하다. 또한, 비결정질이거나 액체인 항산화제를 사용하는 것이 바람직하다. 2 이상의 항산화제들의 혼합물을 또한 성분 (e)로서 사용할 수 있다.
- <42> 상기 성분 (a), (b) 및 (c), 및 적절하게는 (d) 및 (e) 이외에, 분자량이 일반적으로 31~3,000 g/mol인 사슬 이동제(사슬 종결제)를 또한 사용할 수 있다. 이러한 사슬 이동제는 이소시아네이트에 대해서 반응성인 단지 하나의 작용기를 갖는 화합물, 예컨대 단일작용성 알콜, 단일작용성 아민 및/또는 단일작용성 폴리올이다. 이러한 사슬 이동제에 의해, 특히 연질 폴리우레탄의 경우에 소정의 방식으로 흐름 거동을 이를 수 있다. 사슬 이동제는 일반적으로 성분 (b) 100 중량부를 기준으로 0~5 중량부, 바람직하게는 0.1~1 중량부의 양으로 사용될 수 있고, 정의에 의해 성분 (c)에 포함된다.
- <43> 상기 성분 (a), (b) 및 (c), 적절한 경우 (d) 및 (e) 이외에, 합성 반응의 종결을 향하여 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 갖는 가교제, 예를 들어 히드라진 수화물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- <44> 폴리우레탄 (A)의 경도를 수립하기 위해, 성분 (b) 및 (c)는 상대적으로 넓은 몰비 내에서 선택할 수 있다. 함께 사용되는 성분 (b) 대 사슬 연장제 (c)가 10:1~1:10, 특히 1:1~1:4인 몰비가 유용한 것으로 증명되었고, 성분 (c)의 함량이 증가함에 따라 연질 폴리우레탄의 경도가 증가한다. 폴리우레탄 (A)의 제조를 위한 반응은 0.8~1.4:1, 바람직하게는 0.9~1.2:1, 특히 바람직하게는 1.05~1.2:1의 지수에서 실시될 수 있다. 상기 지수는 반응에서 함께 사용되는 성분 (a)의 이소시아네이트기 대 사슬 종결제로서 성분 (b), 및 적절한 경우 (c)의 이소시아네이트에 대해 반응성인 기, 즉, 활성 수소, 및 적절한 경우 이소시아네이트에 대해 반응성인 단일작용성 성분, 예컨대 모노알콜의 비율에 의해 정의된다.
- <45> 폴리우레탄 (A)의 제조는 연속으로 자체 공지된 방법에 의해, 예를 들어 원샷 공정(one-shot) 공정 또는 예비중합체 공정에 의해, 또는 회분식으로 자체 공지된 예비중합체 공정에 의해 실시할 수 있다. 상기 공정에서, 반응하게 되는 성분 (a), (b), (c) 및, 적절한 경우 (d) 및/또는 (e)를 서로 연속으로 또는 동시에 혼합할 수 있으며, 상기 반응은 즉시 시작한다.
- <46> 폴리우레탄 (A)를, 자체 공지된 방법, 예를 들어 폴리우레탄 (A)를 아세톤에 용해시키거나, 아세톤 중의 용액으로서 폴리우레탄 (A)를 제조하고, 물을 첨가한 후, 예를 들어 증류에 의해 아세톤을 제거함으로써 분산시킬 수

있다. 한 변경예에서, 폴리우레탄 (A)는 N-메틸피롤리돈 또는 N-에틸피롤리돈 중 용액으로 제조하고, 물을 첨가하며, N-메틸피롤리돈 또는 N-에틸피롤리돈을 제거한다.

<47> 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명에 따른 수분산액은 2개의 상이한 폴리우레탄 (A1) 및 (A2)(이들 중 폴리우레탄 (A1)은 폴리우레탄 (A)에 대해서 상기 기술된 바와 같은 조성을 갖는 소위 연질 폴리우레탄임), 및 1 이상의 경질 폴리우레탄 (A2)를 포함한다.

<48> 경질 폴리우레탄 (A2)은 원칙적으로 연질 폴리우레탄 (A1)과 동일하게 제조될 수 있지만, 이소시아네이트에 반응성인 다른 화합물 (b) 또는 이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물 (b)의 다른 화합물이 선택되며, 이는 본 발명의 내용에서 이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물 (b2) 또는 짧게는 화합물 (b2)로 또한 명명된다.

<49> 화합물 (B2)의 예로는 특히 서로간의 혼합물로서 또는 폴리에틸렌 글리콜과의 혼합물로서 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 네오펜틸글리콜이 있다.

<50> 본 발명의 한 변경예에서, 각 경우에 디이소시아네이트의 혼합물, 예를 들어 HDI 및 IPDI의 혼합물이 디이소시아네이트 (a) 및 (a2)로서 선택되며, 연질 폴리우레탄 (A1)의 제조에서보다는 경질 폴리우레탄 (A2)의 제조에서 보다 큰 비율의 IPDI가 선택된다.

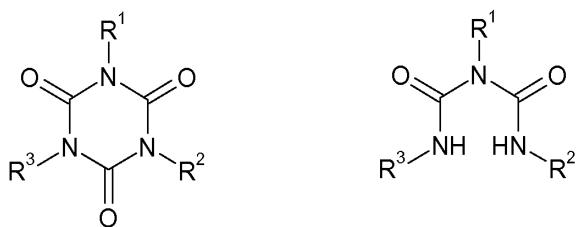
<51> 본 발명의 한 실시양태에서, 폴리우레탄 (A2)는 쇼어 경도 A가 60 이상 100 이하의 범위이며, 상기 쇼어 경도 A는 3 초 후에 DIN 53505에 따라 측정하였다.

<52> 본 발명의 한 실시양태에서, 폴리우레탄 (A)는 평균 입자 직경이 레이저 광 산란에 의해 측정하여 100~300 nm, 바람직하게는 120~150 nm 범위에 있다.

<53> 본 발명의 한 실시양태에서, 연질 폴리우레탄 (A1)은 평균 입자 직경이 레이저 광 산란에 의해 측정하여 100~300 nm, 바람직하게는 120~150 nm 범위에 있다.

<54> 본 발명의 한 실시양태에서, 폴리우레탄 (A2)는 평균 입자 직경이 레이저 광 산란에 의해 측정하여 100~300 nm, 바람직하게는 120~150 nm 범위에 있다.

<55> 본 발명에 따른 수분산액은 (B) 짧게는 또한 화합물 (B)로서 본 발명의 내용에서 언급되는 하기 화학식 (Ia) 또는 (Ib)의 화합물을 더 포함한다:



<56> I a

<56> I b

<57> 상기 식 중,

<58> R¹, R² 및 R³는 상이하거나 바람직하게는 동일할 수 있고, A¹-NCO 및 A¹-NH-CO-X로부터 선택되며, 여기서

<59> A¹은 비치환되거나 1~4개의 C₁-C₄-알킬기, 알킬렌 및 시클로알킬렌, 예를 들어 1,4-시클로헥실렌에 의해 치환되는 아릴렌으로부터 선택되는 탄소 원자가 2~20개인 스페이서이고, 바람직한 스페이서 A¹로는 페닐렌, 특히 파라-페닐렌, 또한 톨루일렌, 특히 파라-톨루일렌, 및 C₂-C₁₂-알킬렌, 예컨대 에틸렌 (CH₂CH₂), 및 또한 -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₂-가 있으며,

<60> X는 O(AO)_xR⁴로부터 선택되고, 여기서

<61> AO는 C₂-C₄-알킬렌 옥시드, 예를 들어 산화부틸렌, 특히 산화에틸렌 (CH₂CH₂O) 또는 산화프로필렌 (CH(CH₃)CH₂O) 또는 (CH₂CH(CH₃)O)이며,

<62> x는 1~50, 바람직하게는 5~25 범위의 정수이고,

<63> R⁴는 수소 및 C₁~C₃₀-알킬, 특히 C₁~C₁₀-알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, sec-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, 특히 바람직하게는 C₁~C₄-알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸이다.

<64> R¹ 및 R² 및 R³가 각 경우에 (CH₂)₄-NCO, (CH₂)₆-NCO 또는 (CH₂)₁₂-NCO인 화합물이 특히 바람직한 화합물 (B)이다.

<65> 본 발명에 따른 수분산액은 각 경우에 (C) 실리콘 화합물 (C)로서 본 발명의 내용에서 또한 일컬어지는, 반응기를 갖는 실리콘 화합물을 더 포함한다.

<66> 실리콘 화합물 (C)와 관련한 반응기의 예로는, 예를 들어 카르복실기, 카르복실산 유도체, 예컨대 메틸 카르복실레이트 또는 카르복실산 무수물, 특히 숙신산 무수물기, 특히 바람직하게는 카르복실기가 있다.

<67> 반응기의 예로는 또한 1차 및 2차 아미노기, 예컨대 NH(이소-C₃H₇) 기, NH(n-C₃H₇) 기, NH(시클로-C₆H₁₁) 기 및 NH(n-C₄H₉) 기, 특히 NH(C₂H₅) 기 및 NH(CH₃) 기, 매우 특히 바람직하게는 NH₂ 기가 있다.

<68> 아미노알킬아미노기, 예컨대 -NH-CH₂-CH₂-NH₂ 기, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂ 기, -NH-CH₂-CH₂-NH(C₂H₅) 기, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH(C₂H₅) 기, -NH-CH₂-CH₂-NH(CH₃) 기 및 -NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH(CH₃) 기가 또한 바람직하다. 반응기 또는 반응기들은 실리콘 화합물 (C)에 직접 또는 바람직하게는 스페이서 A²를 통해 결합한다. A²는 비치환되거나 1~4개의 C₁~C₄ 알킬기, 알킬렌 및 시클로알킬렌, 예컨대 1,4-시클로헥실렌에 의해 치환되는 아릴렌으로부터 선택된다. 바람직한 스페이서 A²로는 페닐렌, 특히 파라-페닐렌, 또한 툴루일렌, 특히 파라-툴루일렌, 및 C₂~C₁₈-알킬렌, 예컨대 에틸렌 (CH₂CH₂), 또한 -(CH₂)₃- , -(CH₂)₄- , -(CH₂)₅- , -(CH₂)₆- , -(CH₂)₈- , -(CH₂)₁₀- , -(CH₂)₁₂- , -(CH₂)₁₄- , -(CH₂)₁₆- 및 -(CH₂)₁₈-가 있다.

<69> 상기 반응기 이외에, 실리콘 화합물 (C)는 비반응성기, 특히 디-C₁~C₁₀-알킬-SiO₂ 기 또는 페닐-C₁~C₁₀-알킬-SiO₂ 기, 특히 디메틸-SiO₂ 기, 임의로 1 이상의 Si(CH₃)₂-OH 기 또는 Si(CH₃)₃ 기를 포함한다.

<70> 본 발명의 한 실시양태에서, 실리콘 화합물 (C)는 평균적으로 분자당 1~4개의 반응기를 가진다.

<71> 본 발명의 특정 실시양태에서, 실리콘 화합물 (C)는 평균적으로 분자당 1~4개의 COOH 기를 가진다.

<72> 본 발명의 또 다른 특정 실시양태에서, 실리콘 화합물 (C)는 평균적으로 분자당 1~4개의 아미노기 또는 아미노알킬아미노기를 가진다.

<73> 실리콘 화합물 (C)는 사슬 형태로 또는 분지쇄 형태로 배열된 Si-O-Si 단위를 가진다.

<74> 본 발명의 한 실시양태에서, 실리콘 화합물 (C)는 분자량 M_n이 500~10,000 g/mol, 바람직하게는 5,000 g/mol 이하의 범위에 있다.

<75> 실리콘 화합물 (C)가 분자당 복수의 반응기를 갖는 경우, 상기 반응기는 직접적으로 또는 스페이서 A²를 통해, 복수의 Si 원자를 통해 또는 동일한 Si 원자를 통해 쌍으로 Si-O-Si 사슬에 결합할 수 있다.

<76> 반응기 또는 반응기들은 실리콘 화합물 (C)의 1 이상의 말단 Si 원자에 직접 또는 스페이서 A²를 통해 결합할 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 반응기 또는 반응기들은 실리콘 화합물 (C)의 1 이상의 비말단 Si 원자에 직접 또는 스페이서 A²를 통해 결합한다.

<77> 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명에 따른 수분산액은 (D) 아미노기도 COOH 기도 갖지 않는 폴리디-C₁~C₄-알킬실록산, 바람직하게는 폴리디메틸실록산(본 발명의 내용에서 각각 짧게는 폴리디알킬실록산 (D) 및 폴리디메틸실록산 (D)라 언급됨)을 포함한다.

<78> 폴리디알킬실록산 (D) 중 C₁~C₄-알킬은 상이하거나, 바람직하게는 동일할 수 있으며, 메틸, 에틸, n-프로필, 이

소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸로부터 선택될 수 있으며, 직쇄 C_1-C_4 -알킬이 바람직하고 메틸이 특히 바람직하다.

<79> 폴리디알킬실록산 (D), 바람직하게는 폴리디메틸실록산 (D)는 Si-O-Si 사슬을 갖는 직쇄형 폴리실록산 또는 분자당 3 이하의 분지쇄, 바람직하게는 최대 하나의 분지쇄를 갖는 폴리실록산이 바람직하다.

<80> 폴리디알킬실록산 (D), 특히 폴리디메틸실록산 (D)는 1 이상의 $Si(C_1-C_4\text{-알킬})_2\text{-OH}$ 기를 가질 수 있다.

<81> 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 수분산액은

<82> 폴리우레탄 (A)를 전체 20~30 중량% 범위로 또는 폴리우레탄 (A1) 및 (A2)를 전체 20~30 중량% 범위로,

<83> 화합물 (B)를 1~10 중량%, 바람직하게는 2~5 중량% 범위로,

<84> 실리콘 화합물 (C)를 1~10 중량% 범위로,

<85> 가교제 (D)를 0~5 중량%, 바람직하게는 2~4 중량% 범위로,

<86> 폴리디알킬실록산 (D)를 0~10 중량%, 바람직하게는 0.5~5 중량% 범위로

<87> 함께 포함한다.

<88> 중량%의 데이터는 각 경우에 활성 물질 또는 고체를 의미하고, 본 발명에 따른 총 수분산액을 기준으로 한다. 100 중량%로의 부족 잔량은 바람직하게는 연속 상, 예를 들어 물 또는 1 이상의 유기 용매와 물의 혼합물이며, 전술한 혼합물에서 50 중량% 이상이 물이다. 적합한 유기 용매로는, 예를 들어 알콜, 예컨대 에탄올 또는 이소프로판올, 특히 글리콜, 디글리콜, 트리글리콜 또는 테트라글리콜, 및 C_1-C_4 -알킬에 의해 디에테르화되거나 바람직하게는 모노에테르화된 글리콜, 디글리콜, 트리글리콜 또는 테트라글리콜이 있다. 적합한 유기 용매의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-디메톡시에탄, 메틸트리에틸렌 글리콜('메틸트리글리콜') 및 트리에틸렌 글리콜 n-부틸에테르('부틸트리글리콜')가 있다.

<89> 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명에 따른 수분산액은

<90> 연질 폴리우레탄 (A1)을 10~30 중량% 범위로 및

<91> 경질 폴리우레탄 (A2)를 0~20 중량% 범위로

<92> 포함한다.

<93> 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명에 따른 수분산액은 고체 함량이 전체 5~60 중량%, 바람직하게는 10~50 중량%, 특히 바람직하게는 25~45 중량%이다.

<94> 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명에 따른 수분산액은 안료, 소광제, 광안정화제, 대전방지제, 방오제 (anti-soil agent), 앤티크릭 제제(anticreake agent), 증점제, 특히 폴리우레탄을 주성분으로 하는 증점제 및 중공 미세구로부터 선택된 1 이상의 첨가제 (E)를 포함한다.

<95> 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명에 따른 수분산액은 첨가제 (E)를 전체 20 중량% 이하로 포함한다.

<96> 또한, 본 발명에 따른 수분산액의 제조를 위한 방법이 확인되며, 이는 또한 본 발명의 내용에서 본 발명에 따른 제조 방법으로서 언급된다. 본 발명에 따른 제조 방법을 실시하기 위해, 폴리우레탄 (A), 화합물 (B) 및 실리콘 화합물 (C)를 물, 및 임의로 전술한 유기 용매 중 1 이상과 혼합한다. 또한, 필요한 경우, 폴리디알킬실록산 (D) 및 첨가제 (E)와 혼합하는 것을 실시한다. 상기 혼합은, 예를 들어 교반에 의해 실시할 수 있다. 폴리우레탄 (A), 화합물 (B), 실리콘 화합물 (C) 및 물 및 임의로 전술한 유기 용매 중 1 이상 및 필요한 경우 폴리디알킬실록산 (D) 및 첨가제 (E)의 첨가 순서는 임의적이다.

<97> 물, 또는 물과 유기 용매의 혼합물에 분산된 폴리우레탄 (A), 또는 분산된 연질 폴리우레탄 (A1) 및 경질 폴리우레탄 (A2)를 출발 물질로서 사용하는 것이 바람직하며, 화합물 (B) 및 실리콘 화합물 (C), 필요한 경우 폴리디알킬실록산 (D) 및 임의로 1 이상의 유기 용매를 바람직하게는 교반하면서 첨가한다.

<98> 본 발명에 따른 제조 방법의 특정 실시양태에서, 첨가제 (E)의 예로서 증점제를 마지막에 첨가하여 소정의 점도를 수득한다.

<99> 본 발명은 또한 다층 시트형 기재의 제조를 위한 본 발명에 따른 수분산액의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 수분산액을 사용하여 다층 시트형 기재를 제조하기 위한 방법에 관한 것이며, 이는 또한 본 발명의 내용에서 본 발명에 따른 코팅 방법으로서 언급된다. 본 발명은 본 발명에 따른 수분산액을 사용하여 제조한 다층 시트형 기재에 관한 것이다.

<100> 본 발명에 따른 다층 시트형 기재의 제조를 위해, 시트형 기재를 출발 물질로서 사용한다. 시트형 기재는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌 또는 폴리비닐 염화물을 예를 들어 포함하는 플라스틱 필름일 수 있다. 시트형 기재는 직물, 예를 들어 매트, 니트 직물(knitted fabrics), 레이드 웹(laid web), 넷(net), 니트웨어(knitwear), 직포 및 특히 부직포, 미세 섬유로 구성된 정상부를 갖는 합성 스웨이드 물질로부터 선택되는 것이 바람직하다. 더욱 적합한 시트형 기재로는 플라스틱, 예를 들어 대쉬보드, 또한 인조 가죽 및 매우 특히 바람직하게는 가죽, 예컨대 스플릿 레더(split leather) 및 원료 생피 결합을 갖는 가죽을 포함하는 성형체가 있다. 가죽은 임의의 방법에 의해, 예를 들어 크롬(III) 화합물에 의해, 또는 크롬의 부재 하에 무두질할 수 있으며, 임의의 동물 생피(animal hide), 특히 소 생피로부터 유래하는 것일 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 생피 가죽이 제조되는 동물이 도살되거나 사고 또는 자연적 원인, 예를 들어 질병으로 죽었는지는 중요하지 않다.

<101> 시트형 기재로서 가죽을 사용하는 것이 필요한 경우, 살이 붙은 면 또는 털이 있는 면을 본 발명에 따른 분산액으로 코팅할 수 있다.

<102> 본 발명의 한 실시양태에서, 시트형 기재를 본 발명에 따른 분산액으로 코팅한 후, 예를 들어 열 처리에 의해 경화시킨다.

<103> 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 시트형 기재는, 예를 들어 WO 05/47549에서 기술된 바와 같이 리버스 롤 코팅 공정에 의해 코팅한다.

<104> 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 하기 절차를 적용한다. 제1 단계에서, 시트형 바디를 금속, 플라스틱 또는 특히 실리콘, 특히 실리콘 고무로부터의 물질로부터 제조한다. 제2 단계에서, 예를 들어 엠보싱 처리 및 바람직하게는 레이저에 의한 처리로써 시트형 바디에 구조를 부여한다. 상기 구조는 가죽, 예를 들어 소, 송아지 또는 악어 가죽의 털있는 면의 구조 또는 누벅(nubuk) 가죽의 표면 구조에 해당하는 것이 바람직하다. 본 발명의 한 변경예에서, 상기 구조는 심미안적 구조(fantasy structure)를 가질 수 있으며, 엠보싱 처리에 의해 로고를 생성할 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 구조는, 예를 들어 소, 송아지 또는 악어 가죽의 털있는 면의 구조를 가질 뿐만 아니라, 또한 최대 깊이가 200 μm , 바람직하게는 60~100 μm 이고 평균 직경이 10~30 μm 인 미세 요부(凹部)를 가진다. 이어서, 상기 요부의 패턴은 소, 송아지 또는 악어 가죽에 해당할 수 있다.

<105> 본 발명의 한 실시양태에서, 시트형 바디는 두께가 0.5~5 mm, 바람직하게는 1~3 mm이다.

<106> 본 발명에 따른 코팅 공정의 제3 단계에서, 본 발명에 따른 수분산액을, 예를 들어 분무 처리(atomizing), 스프레이 처리, 붓기(pouring), 나이프 코팅, 코팅 또는 롤 코팅에 의해 상기 구조화된 바디에 도포하는 절차를 적용하는 것이 바람직하다.

<107> 예를 들어, 본 발명에 따른 수분산액 10~100 g/m², 바람직하게는 50~75 g/m²을 상기 시트형 바디에 도포할 수 있다.

<108> 본 발명의 한 실시양태에서, 시트형 바디는 실온에서 존재한다. 그러나, 바람직하게는 실온보다 높은 온도, 특히 35~90°C 범위의 온도이다. 본 발명에 따른 수분산액에 의한 코팅의 보다 높은 응고를 이로써 실시한다.

<109> 제4 단계에서, 이어서 응고된 코팅은 시트형 기재로 이송된다. 상기 이송은 상기 시트형 바디가 롤러 또는 롤에 연결되고 상기 코팅이 롤러 또는 롤에 적용된 시트형 바디에 의해 해당 시트형 기재로 이송되도록 수동으로 또는 바람직하게는 기계적으로 실시할 수 있다. 본 발명에 따른 다층 기재가 수득된다. 본 발명에 따른 수분산액으로부터 생성된 응고된 코팅은 본 발명의 따른 다층 기재에서 정상층으로서 작용하고, 본 발명의 내용에서 또한 정상층으로서 명명될 수 있다.

<110> 추가 단계에서, 이송된 층과 시트형 기재의 접착력을 본 발명에 따라 새롭게 제조된 다층 기재를 열처리하거나 압축하거나, 또는 전술한 단계의 조합을 실시함으로써 향상시킬 수 있다.

<111> 본 발명의 코팅 공정을 실시하면, 시트형 바디는, 예를 들어 오염에 따른 품질 저하가 단지 매우 서서히 저하될 뿐인 것으로 관찰되고 있다.

- <112> 본 발명에 따른 다층 기재는 전반적인 이로운 특성으로서, 예를 들어 우수한 통기성, 매우 우수한 사용 중 견뢰도, 예를 들어 마찰 견뢰도 및 매우 우수한 취급성을 보유한다.
- <113> 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 수분산액을 사용하여 제조한 코팅은 시트형 기재에 바로 이송하지 않으나, 또다른 결합층을 시트형 바디 상에 여전히 존재하는 한, 예를 들어 롤러 또는 롤에 의해 응고된 코팅에 우선 도포하고, 본 발명에 따른 수분산액을 사용하여 제조한 코팅 및 결합층을 상기 시트형 기재에 함께 이송한다.
- <114> 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 수분산액을 사용하여 제조한 코팅을 시트형 기재에 직접 이송하지 않으나, 결합층을 상기 바디 상에 여전히 존재하는 한 응고된 코팅에 우선 도포하고, 제2 결합층을 상기 시트형 기재에 도포하며, 상기 2개의 결합층은 실질적으로 조성이 동일하며, 본 발명에 따른 수분산액을 사용하여 제조한 코팅 및 결합층을 상기 결합층에 의해 이미 제공된 시트형 기재에 함께 이송한다.
- <115> 조성이 실질적으로 동일한 결합층 또는 결합층들은, 예를 들어 바람직하게는 1 이상의 수성 제제를 도포하여 수득하는 층이며, 해당 수성 제제는 하기 조성을 가진다.
- <116> (a) 1 이상의 폴리우레탄(폴리우레탄 (A)와 동일하거나 상이할 수 있음),
- <117> (b) 화학식 (Ia) 또는 (Ib)의 1 이상의 화합물(상기와 같이 정의되며, 짧게는 화합물 (b)라 일컬음); 화합물 (B) 및 화합물 (B)는 동일한 것이 바람직함,
- <118> (g) 바람직하게는 1 이상의 결합제, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 결합제 또는 폴리우레탄 결합제, 바람직하게는 (메트)아크릴산의 공중합체(또한, 본 발명의 내용에서 결합제 (g)라 일컬음), 결합제 (g)는 (메트)아크릴산의 공중합체 및 (메트)아크릴산의 1 이상의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르인 것이 바람직함,
- <119> (d) 적절한 경우, 예를 들어 안료, 취급 제제(handle agent), 중점제, 대전방지제 및 소광제로부터 선택되는 1 이상의 첨가제.
- <120> 나머지는 물인 것이 바람직하다.
- <121> 바람직하게는 정상층(들)을 생성하는 수성 제제 또는 수성 제제들은 실리콘 화합물, 예컨대 실리콘 화합물 (C), 또는 폴리디알킬실록산 (D)을 포함하는 것이 바람직하다.
- <122> 본 발명의 한 실시양태에서, 바람직하게는 정상층(들)을 생성하는 수성 제제 또는 수성 제제들은 1 이상의 연질 폴리우레탄 (a1) 및 1 이상의 경질 폴리우레탄 (a2)을 포함하며, 이들은 각 경우에 연질 폴리우레탄 (A1) 또는 경질 폴리우레탄 (A2)와 상이하거나, 바람직하게는 동일할 수 있다.
- <123> 바람직하게는 정상층(들)을 생성하는 수성 제제 또는 수성 제제들은 1 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다. 유기 용매의 예로는 알콜, 예컨대 에탄올 또는 이소프로판올, 및 특히 글리콜, 디글리콜, 트리글리콜 또는 테트라글리콜, 및 C₁-C₄-알킬에 의해 디에테르화되거나 바람직하게는 모노에테르화되는 글리콜, 디글리콜, 트리글리콜 또는 테트라글리콜이 있다. 적합한 유기 용매의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-디메톡시에탄, 메틸트리에틸렌 글리콜('메틸트리글리콜') 및 트리에틸렌 글리콜 n-부틸에테르('부틸트리글리콜')이 있다.
- <124> 본 발명의 한 실시양태에서, 바람직하게는 정상층(들)을 생성하는 수성 제제 또는 수성 제제들은 하기 조성을 보유한다:
- <125> 폴리우레탄 (a) 전체 20~30 중량% 범위,
- <126> 화합물 (b) 1~5 중량%, 바람직하게는 2~3 중량% 범위,
- <127> 결합제 (g) 20 중량% 이하의 범위,
- <128> 첨가제(들) (d) 0 ~ 전체 20 중량% 범위, 및
- <129> 바람직하게는 실리콘 화합물 (C) 또는 폴리디알킬실록산 (D)는 없음.
- <130> 본 발명의 한 실시양태에서, 바람직하게는 정상층(들)을 생성하는 수성 제제 또는 수성 제제들은
- <131> 연질 폴리우레탄 (a1)을 10~30 중량% 범위로, 및

경질 폴리우레탄 (α 2)를 0~20 중량% 범위로 포함한다.

중량%의 데이터는 각 경우에 활성 물질 또는 고체를 의미하고, 본 발명에 따른 코팅 공정에서 사용되는 전체 수성 제제를 기준으로 한다. 100 중량%로의 부족 잔량은 바람직하게는 연속 상, 예를 들어 물 또는 1 이상의 유기 용매와 물의 혼합물이며, 전술한 혼합물에서 50 중량% 이상이 물이다.

정상층의 두께는 5~50 μm , 바람직하게는 10~30 μm 범위에 있을 수 있다.

상기 도포는, 예를 들어 분무 처리, 스프레이 처리, 봇기, 나이프 코팅, 코팅 또는 롤 코팅에 의해 실시할 수 있다.

상기 층들의 결합은 통상의 방법, 예를 들어 80~120°C의 열처리 및/또는 1.5~3 bar 범위의 접촉 압력에서의 가압에 의해 향상시키거나 촉진시킬 수 있다.

본 발명에 따른 다층 기재는, 예를 들어 가구, 및 특히 자동차 내장 부품, 특히 자동차 시트, 및 또한 신발, 직물 및 가구의 제조에 적합하다. 이들은 우수한 견뢰도 및 또한 월등한 투기성을 보유한다. 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따라 다층 기재를 사용하여 제조하는 자동차 내장 부품, 신발, 직물 및 가구에 관한 것이다.

본 발명은 실시예에 의해 예시한다.

실시예

일반 특이 사항: 중량%의 데이터는 변함 없이 그대로임.

I. 본 발명에 따른 수분산액의 제조

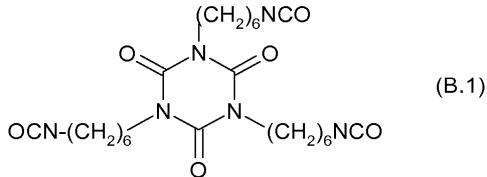
I.1 본 발명에 따른 수분산액 Disp.1의 제조.

하기를 교반 용기에서 교반시키면서 혼합하였다:

디이소시아네이트로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (a1.1) 및 이소포론 디이소시아네이트 (a1.2)로부터 13:10의 중량비로 제조한 연질 폴리우레탄 (A1.1), 및 디올로서 이소프탈산, 아디프산 및 1,4-디히드록시메틸시클로헥산 (이성질체 혼합물)을 1:1:2의 몰비로 중축합시켜 제조한 분자량 M_w 800 g/mol의 폴리에스테르디올 (b1.1)의 수분산액(입자 직경: 125 nm, 고체 함량: 40%) 7 중량%, 1,4-부탄디올 (b1.2) 5 중량%, 및 모노메틸화된 폴리에틸렌 글리콜 (c.1) 3 중량%, 및 $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$ 3 중량%, 각 경우에 중량%는 폴리에스테르디올 (b1.1)을 기준으로 함, 연질 폴리우레탄 (A1.1)의 연화점: 62°C, 연화는 55°C에서 시작함, 쇼어 경도 A 54,

이소포론 디이소시아네이트 (a1.2), 1,4-부탄디올 (b1.2) 및 $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$ 를 반응시켜 수득할 수 있는 경질 폴리우레тан (A2.1)의 수분산액(입자 직경: 150 nm) 65 중량%, 연화점 195°C, 쇼어 경도 A 86,

화합물 (B.1)의 용액(탄산프로필렌 중) 70 중량% 중 3.5 중량%



NCO 함량 12%,

EP-A 0 738 747의 실시예 2에 따른 실리콘 화합물 (C.1)의 수분산액 65 중량% 중 6 중량%,

카본 블랙 2 중량%,

폴리우레탄계 증점제 0.5 중량%.

본 발명에 따른 수분산액 Disp.1은 1996년 5월에 발효된 DIN EN ISO 2431에 따라 측정하여 고체 함량 35% 및 23°C에서의 동적 점도 25 초로 수득하였다.

I.2 본 발명에 따른 수분산액 Disp.2의 제조.

하기를 교반 용기에서 교반시키면서 혼합하였다:

- <154> 디이소시아네이트로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (a1.1) 및 이소포론 디이소시아네이트 (a1.2)로부터 13:10의 중량비로 제조한 연질 폴리우레탄 (A1.1), 및 디올로서 이소프탈산, 아디프산 및 1,4-디히드록시메틸시클로헥산 (이성질체 혼합물)을 1:1:2의 몰비로 중축합시켜 제조한 분자량 M_w 800 g/mol의 폴리에스테르디올 (b1.1)의 수분산액(입자 직경: 125 nm, 고체 함량: 40%) 7 중량%, 1,4-부탄디올 (b1.2) 5 중량%, 및 모노메틸화된 폴리에틸렌 글리콜 (c.1) 3 중량%, 및 $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$ 3 중량%, 각 경우에 중량%는 폴리에스테르디올 (b1.1)을 기준으로 함, 연질 폴리우레탄 (A1.1)의 연화점: 62°C, 연화는 55°C에서 시작함, 쇼어 경도 A 54,
- <155> 이소포론 디이소시아네이트 (a1.2), 1,4-부탄디올 (b1.2), 1,1-디메틸올프로피온산, 히드라진 수화물 및 분자량 M_w 이 4200 g/mol인 폴리프로필렌 글리콜 (b1.3)을 반응시켜 수득할 수 있는 경질 폴리우레탄 (A2.2)의 수분산액(입자 직경: 150 nm) 65 중량%, 폴리우레탄 (A2.2)는 연화점이 195°C이고, 쇼어 경도 A가 86임,
- <156> 화합물 (B.1)의 용액(탄산프로필렌 중) 70 중량% 중 3.5 중량%
- <157> EP-A 0 738 747의 실시예 2에 따른 실리콘 화합물 (C.1)의 수분산액 65 중량% 중 6 중량%,
- <158> 카본 블랙 2 중량%,
- <159> 폴리우레탄계 증점제 0.5 중량%.
- <160> 본 발명에 따른 수분산액 Disp.2는 1996년 5월에 발효된 DIN EN ISO 2431에 따라 측정하여 고체 함량 35% 및 23°C에서의 동적 점도 25 초로 수득하였다.
- <161> II. 시트형 바디의 제조
- <162> 평활면을 갖고 실온 경화 충전제 함유 2 성분 실리콘 엘라스토머를 주성분으로 하는 레이저 각인가능한 실리콘 중합체층은 상기 두 성분을 서로 완전히 혼합하고 이를 나이프 코팅에 의해 임시 PET 커버 시트에 도포함으로써 제조하였다. 상기 실리콘층을 실온에서 16 시간 동안 경화되도록 하였다. 이러한 방식으로 화학적으로 강화된 엘라스토머 실리콘층을 캐리어 부재로서 폴리에스테르 직포 상에 실리콘 접착제에 의해 고정시켰다. 임시 PET 커버 시트의 제거 후에 수득되는, 직포 캐리어를 갖는 강화된 엘라스토머 중합체층은 총 층두께가 1.7 mm였다. 수득한 시트형 바디(구조화되지 않음)를 이후 레이저에 의한 구조화 전에 약 40 x 100 cm 치수의 시트 부분으로 전환시켰다.
- <163> 시트형 바디의 구조화를 위해, BDE 4131 유형의 CO_2 레이저 각인 기계(슈토르크 프린트 아우스트리아 게엠베하 (Stork Prints Austria GmbH), 쿠프스타인(Kufstein) 소재)를 사용하였다. 상기 기계는 각각의 정격 출력이 250 W인 3개의 봉인된 CO_2 레이저, 해당 광학 부품, 및 제어, 레이저 냉각, 배기 수집 및 배기 처리를 위한 관련 주변부를 보유한다. 원통형 기록 시스템은 박판(thin-walled) 원통형 금속 드럼으로 구성되거나, 1 이상의 플라스틱을 포함하는 원통형 중공 실린더(일반적으로 복수의 층으로 구성됨)로 이루어진 소위 인쇄 슬리브가 클램핑된 금속 콘(cone)으로 구성되었다. 레이저 제어는 연결된 제어 컴퓨터를 통해 특별 출력 소프트웨어에 의해 실시하였다. 상기 출력 소프트웨어는 그레이스케일(grayscale) 비트맵으로 나타내는 모티프(motif)를 픽셀 단위의 높이 프로파일로서 해석한다. 각각의 그레이스케일은 모티프의 해당 지점에서의 특정 각인된 깊이 또는 각인력(engraving power)에 해당한다. 이상적으로는, 그레이스케일 수치와 각인된 깊이의 관계는 대략 선형이 되도록 설정한다.
- <164> 시트형 바디(구조화되지 않음)는 평면층으로서 존재하고 각인 지속을 위해 원통형 홀딩 부재 상에 고정시켰다. 각인 공정 중에, 가공하려는 매트릭스를 갖는 회전 실린더형 홀딩 부재를 축 방향으로 레이저 범위에 대해서 균일하게 이동시켰다. 이러한 방식으로, 상기 레이저 범위를 시트형 바디의 총 표면에 걸쳐 이동시키며, 상기 표면은 가공되게 된다.
- <165> 실시예 II에 따른 시트형 바디(구조화되지 않음)를 표 1에 따른 하기 2개의 개별 모티프의 조합으로 구성된 모티프에 의해 각인시켰다.

표 1

시트형 바디(구조화됨) 상의 모티프 중 개별 모티프		
개별 모티프 No.	기능	모티프 유형

1	웰	직경 = 72 μm 이고, 중심과 중심 간의 거리 = 100 μm (100 l/cm의 전환된 하프톤의 형태 = 40%의 색조값에서 254 lpi)인 웰
2	미세조도	조도 패턴 조도 진폭 = 30 μm 조도 진동수 = 30 μm
lpi = 인치당 라인수		

<167> 이러한 방식으로, 거친 표면을 갖고 약 10,000 웰/cm²인 시트형 바디(구조화됨)을 수득하였다. 각인된 웰의 깊이는 약 80 μm 였다. 이후, 시트형 바디(구조화됨)는 물-계면활성제 혼합물에 의해 세척하고 본 발명에 따른 코팅 공정에 직접 사용하였다.

<168> III. 정상층을 위한 수성 제제의 제조

<169> III.1 본 발명에 따른 수성 제제 AF.1의 제조

<170> 하기를 교반 용기에서 교반시키면서 혼합하였다:

<171> 디이소시아네이트로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (a1.1) 및 이소포론 디이소시아네이트 (a1.2)로부터 13:10의 중량비로 제조한 연질 폴리우레탄 (a1.1), 및 디올로서 이소프탈산, 아디프산 및 1,4-디히드록시메틸시클로헥산 (이성질체 혼합물)을 1:1:2의 몰비로 중축합시켜 제조한 분자량 M_w 800 g/mol의 폴리에스테르디올 (b1.1)의 수분산액(입자 직경: 125 nm, 고체 함량: 40%) 7 중량%, 1,4-부탄디올 (b1.2) 5 중량%, 모노메틸화된 폴리에틸렌 글리콜 (c.1) 3 중량%, 및 H₂N-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-COOH 3 중량%, 각 경우에 중량%는 폴리에스테르디올 (b1.1)을 기준으로 함, 연화점 62°C, 연화는 55°C에서 시작함, 쇼어 경도 A 54,

<172> 이소포론 디이소시아네이트 (a1.2), 1,4-부탄디올 (b1.2) 및 H₂N-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-COOH를 반응시켜 수득할 수 있는 경질 폴리우레탄 (a2.1)의 수분산액(입자 직경: 150 nm) 65 중량%, 연화점 170°C, 쇼어 경도 A 90,

<173> 화합물 (β .1)의 용액(탄산프로필렌 중) 70 중량% 중 3.5 중량%, NCO 함량 12%,

<174> 카본 블랙 2 중량%.

<175> 수성 제제 AF.1을 수득하였다.

<176> 특히 사항: 화합물 (B.1)은 화합물 (β .1)과 동일하였다.

<177> III.2 본 발명에 따른 수성 제제 AF.2의 제조

<178> 하기를 교반 용기에서 교반시키면서 혼합하였다:

<179> 디이소시아네이트로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (a1.1) 및 이소포론 디이소시아네이트 (a1.2)로부터 13:10의 중량비로 제조한 연질 폴리우레탄 (a1.1), 및 디올로서 이소프탈산, 아디프산 및 1,4-디히드록시메틸시클로헥산 (이성질체 혼합물)을 1:1:2의 몰비로 중축합시켜 제조한 분자량 M_w 800 g/mol의 폴리에스테르디올 (b1.1)의 수분산액(입자 직경: 125 nm, 고체 함량: 40%) 7 중량%, 1,4-부탄디올 (b1.2) 5 중량%, 모노메틸화된 폴리에틸렌 글리콜 (c.1) 3 중량%, 및 H₂N-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-COOH 3 중량%, 각 경우에 중량%는 폴리에스테르디올 (b1.1)을 기준으로 함, 연화점 62°C, 연화는 55°C에서 시작함, 쇼어 경도 A 54,

<180> 이소포론 디이소시아네이트 (a1.2), 1,4-부탄디올 (b1.2), 1,1-디메틸올프로피온산, 히드라진 수화물 및 분자량 M_w이 4200 g/mol인 폴리프로필렌 글리콜 (b1.3)을 반응시켜 수득할 수 있는 경질 폴리우레탄 (a2.2)의 수분산액(입자 직경: 150 nm) 65 중량%, 폴리우레탄 (a2.2)는 연화점이 195°C이고, 쇼어 경도 A가 90임,

<181> 화합물 (B.1)의 용액(탄산프로필렌 중) 70 중량% 중 3.5 중량%, NCO 함량 12%,

<182> 카본 블랙 2 중량%.

- <183> 본 발명에 따른 수분산액 AF.2는 1996년 5월에 발효된 DIN EN ISO 2431에 따라 측정하여 고체 함량 35% 및 23°C에서의 동적 점도 25 초로 수득하였다.
- <184> IV. 본 발명에 따른 분산액의 II의 시트형 바디로의 도포
- <185> 시트형 바디를 가열가능한 표면 상에 배치하고 80°C로 가열하였다. 이후, Disp.1 또는 Disp.2를 각 경우에 60 g/m² (습식)로 복수의 스프레이 노즐에 의해 분무하였다. 표면이 더이상 점성이지 않을 때까지 80°C에서 응고시켰다. 정상층으로 코팅된 시트형 바디를 수득하였다.
- <186> V. 정상층으로 코팅된 가죽 및 IV의 시트형 바디로의 접착층의 도포 및 가죽으로의 코팅된 시트형 바디 코팅의 도포
- <187> AF.1 또는 AF.2를 IV와 동일하게 2개의 스프레이 노즐에 의해 70 g/m² (습식)에서 정상층이 코팅된 IV의 시트형 바디에 도포하였다. 표면이 더이상 점성이지 않을 때까지 80°C의 공기 건조기에서 건조시켰다. 정상층 및 결합층으로 코팅된 시트형 바디를 수득하였다.
- <188> 50 g/m² (습식)의 양으로 크롬(III)에 의해 통상적으로 무두질된 소 나파 가죽(cattle nappa leather)에 AF.1 또는 AF.2를 스프레이 건으로 도포하였다. 실온에서 2 분 동안 저장시킨 후, 코팅된 소 나파 가죽은 건조한 느낌을 보유하였다.
- <189> 이어서, 코팅된 소 나파 가죽을 정상층 및 결합층으로 코팅된 시트형 바디 상에 코팅이 하향 대면하도록 위치시키고, 2 bar에서 15 초에 걸쳐 압력 탄성 지지체에 의해 가열 프레스(90°C)에서 가압시켰다. 본 발명에 따른 코팅된 소 나파 가죽 L.1을 수득하였다.
- <190> 시트형 바디(미코팅됨)는 본 발명에 따른 코팅된 소 나파 가죽 L.1 또는 L.2로부터 용이하고 완벽하게 제거할 수 있으며, 즉시 재사용할 수 있었다.
- <191> 본 발명에 따른 소 나파 가죽 L.1 및 L.2은 하기 특성을 보유하였다:
- <192> 시아노아크릴레이트 접착제에 의한 DIN EN ISO 11644를 기준으로 한 접착 강도: 건조 수치: 21.3 N/cm, 습윤 수치: 10.3 N/cm 또는 10.5 N/cm
- <193> DIN EN ISO 11640을 기준으로 한 마찰 견뢰도:
- <194> 석유 에테르에 의해 시험한 가솔린 마찰 견뢰도: 20 x에서 평점(rating) 5
- <195> 중성 비누 마찰 견뢰도: 100x에서 평점 5
- <196> 에탄올에 의해 시험한 용매 마찰 견뢰도: 평점 5
- <197> 습식 마찰 견뢰도: 500x에서 평점 4~5
- <198> 발한 마찰 견뢰도: 100x에서 평점 5
- <199> 건조 마찰 견뢰도: 2,000x에서 평점 5
- <200> VI. 부직포의 코팅
- <201> 부직포(폴리에스테르) 및 2에 따른 시트형 바디(구조화됨)를 출발 물질로서 사용하였다.
- <202> VI.1 본 발명에 따른 수분산액 Disp.3 및 Disp.4의 제조
- <203> 하기를 교반 용기에서 교반시키면서 혼합하였다:
- <204> 디이소시아네이트로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (a1.1) 및 이소포론 디이소시아네이트 (a1.2)로부터 13:10의 중량비로 제조한 열가소성 폴리우레탄 (A1.1), 및 디올로서 이소프탈산, 아디프산 및 1,4-디히드록시메틸시클로헥산 (이성질체 혼합물)을 1:1:2의 몰비로 중축합시켜 제조한 분자량 M_w 800 g/mol의 폴리에스테르디올 (b1.1)의 수분산액(입자 직경: 125 nm) 10 중량%, 1,4-부탄디올 (b1.2) 5 중량%, 모노메틸화된 폴리에틸렌 글리콜 (c.1) 3 중량%, 및 H₂N-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-COOH 3 중량%, 각 경우에 중량%는 폴리에스테르디올 (b1.1)을 기준으로 함, 연화점 62°C, 연화는 55°C에서 시작함, 쇼어 경도 A 54,

- <205> 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-부탄디올 및 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ 를 반응시켜 수득할 수 있는 경질 폴리우레탄 (A2.1)의 수분산액(입자 직경: 150 nm) 60 중량%, 쇼어 경도 A 86,
- <206> 화합물 (B.1)(상기 참조)의 용액(탄산프로필렌 중) 70 중량% 중 3.5 중량%, NCO 함량 12%,
- <207> EP-A 0 738 747의 실시예 2에 따른 실리콘 화합물 (C.1)의 수분산액 60 중량% 중 6 중량%,
- <208> 카본 블랙 2 중량%,
- <209> 폴리우레탄계 증점제 0.5 중량%,
- <210> 염화폴리비닐리덴을 포함하고 이소부탄으로 충전된 평균 직경 20 μm 의 중공 미세구 1 중량%,
- <211> 실리카겔 15 중량%.
- <212> 본 발명에 따른 수분산액 Disp.3은 1996년 5월에 발효된 DIN EN ISO 2431에 따라 측정하여 고체 함량 30% 및 23°C에서의 동적 점도 25 초로 수득하였다.
- <213> 하기를 교반 용기에서 교반시키면서 혼합하였다:
- <214> 디이소시아네이트로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (a1.1) 및 이소포론 디이소시아네이트 (a1.2)로부터 13:10의 중량비로 제조한 열가소성 폴리우레탄 (A1.1), 및 디올로서 이소프탈산, 아디프산 및 1,4-디히드록시메틸시클로헥산 (이성질체 혼합물)을 1:1:2의 몰비로 중축합시켜 제조한 분자량 M_w 800 g/mol의 폴리에스테르디올 (b1.1)의 수분산액(입자 직경: 125 nm) 10 중량%, 1,4-부탄디올 (b1.2) 5 중량%, 모노메틸화된 폴리에틸렌 글리콜 (c.1) 3 중량%, 및 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ 3 중량%, 각 경우에 중량%는 폴리에스테르디올 (b1.1)을 기준으로 함, 연화점 62°C, 연화는 55°C에서 시작함, 쇼어 경도 A 54,
- <215> 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-부탄디올, 1,1-디메틸올프로피온산, 히드라진 수화물 및 분자량 M_w 4200 g/mol인 폴리프로필렌 글리콜을 반응시켜 수득할 수 있는 경질 폴리우레탄 (A2.1)의 수분산액(입자 직경: 150 nm) 60 중량%, 연화점 195°C, 쇼어 경도 A 86,
- <216> 화합물 (B.1)(상기 참조)의 용액(탄산프로필렌 중) 70 중량% 중 3.5 중량%, NCO 함량 12%,
- <217> EP-A 0 738 747의 실시예 2에 따른 실리콘 화합물 (C.1)의 수분산액 60 중량% 중 6 중량%,
- <218> 카본 블랙 2 중량%,
- <219> 폴리우레탄계 증점제 0.5 중량%,
- <220> 염화폴리비닐리덴을 포함하고 이소부탄으로 충전된 평균 직경 20 μm 의 중공 미세구 1 중량%,
- <221> 실리카겔 15 중량%.
- <222> 본 발명에 따른 수분산액 Disp.4는 1996년 5월에 발효된 DIN EN ISO 2431에 따라 측정하여 고체 함량 30% 및 23°C에서의 동적 점도 25 초로 수득하였다.
- <223> VI.2 II의 시트형 바디로의 본 발명에 따른 분산액의 도포
- <224> II의 시트형 바디를 가열가능한 표면 상에 배치하고 80°C로 가열하였다. 이후, Disp.3 또는 Disp.4를 80 g/ m^2 ² (습식)로 복수의 스프레이 노즐을 통해 분무하였다. 표면이 더이상 점성이지 않을 때까지 80°C에서 응고시켰다. 정상층으로 코팅된 시트형 바디를 수득하였다.
- <225> AF.1 또는 AF.2를 V와 동일하게 스프레이 노즐에 의해 각 경우에 50 g/ m^2 ² (습식)에서 정상층이 코팅된 VI의 시트형 바디에 도포하였다. 표면이 더이상 점성이지 않을 때까지 80°C의 공기 건조기에서 건조시켰다. 정상층 및 결합층으로 코팅된 시트형 바디를 수득하였다.
- <226> AF.1 또는 AF.2를 각 경우에 50 g/ m^2 ² (습식)으로 부직포에 도포하였다. 실온에서 2 분 동안 저장시킨 후, 코팅된 부직포는 건조한 느낌을 보유하였다.
- <227> 이어서, 코팅된 부직포를 정상층 및 결합층으로 코팅된 시트형 바디 상에 코팅이 하향 대면하도록 위치시키고, 2 bar의 압력에서 15 초에 걸쳐 압력 탄성 지지체에 의해 가열 프레스(90°C)에서 가압시켰다. 본 발명에 따른

코팅된 부직포 NW.1 및 NW.2를 수득하였다.

<228> 시트형 바디(미코팅됨)는 본 발명에 따른 코팅된 부직포 NW.1 또는 NW.2로부터 용이하고 완벽하게 제거할 수 있으며, 즉시 재사용할 수 있었다. 본 발명에 따라 코팅된 부직포 NW.1 또는 NW.2는 탄성, 통기성 및 치수 안정성이 있으며, 매우 우수한 취급성을 보유한다.