



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0014568  
(43) 공개일자 2019년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(71) 출원인 바스프 코팅스 게엠베하 독일 데-48165 뮌스터 글라수리트스트라쎄 1
B32B 7/14 (2019.01) B32B 15/095 (2006.01)	
B32B 23/08 (2006.01) B32B 27/06 (2006.01)	
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)	
B32B 27/40 (2006.01) B32B 3/30 (2006.01)	
B32B 9/00 (2006.01) B32B 9/02 (2006.01)	
B32B 9/04 (2006.01)	
(52) CPC특허분류	(72) 발명자 아이흐너, 레온하르트 독일 67056 루드비히afen 카를-보쉬-스트라쎄 38 심프손, 파울 안드레브 독일 67056 루드비히afen 카를-보쉬-스트라쎄 38 (뒷면에 계속)
B32B 7/14 (2019.01)	
B32B 15/095 (2013.01)	
(21) 출원번호 10-2019-7000023	(74) 대리인 양영준, 이귀동
(22) 출원일자(국제) 2017년06월02일	
심사청구일자 없음	
(85) 번역문제출일자 2019년01월02일	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/063410	
(87) 국제공개번호 WO 2017/211702	
국제공개일자 2017년12월14일	
(30) 우선권주장 16173155.9 2016년06월06일 유럽특허청(EPO)(EP)	

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 복합 재료를 제조하는 신규 방법

**(57) 요 약**

구성요소로서 (A) 백킹 재료, (B) 임의적으로 적어도 1개의 연결 층 및 (C) 중합체 층을 포함하는 다층 복합 재료의 제조 방법으로서, 중합체 층 (C)는 금형을 사용하여 형성되고, 임의적으로 적어도 1종의 유기 접착제는 백킹 재료 (A) 및/또는 중합체 층 (C)에 전면에 걸쳐 또는 부분적으로 적용되고, 이어서 중합체 층 (C)는 백킹 재료 (A)에 접, 줄 또는 2차원 방식으로 접합되고, 여기서 중합체 층 (C) 및/또는 적어도 1개의 연결 층 (B)는 적어도 1종의 가교제 C, 및 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트로부터 선택된 0.1 내지 5 중량%의 적어도 1종의 용매를 포함하는 수성 중합체 분산액으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

(52) CPC특허분류

*B32B 23/08* (2013.01)

*B32B 27/065* (2013.01)

*B32B 27/08* (2013.01)

*B32B 27/18* (2013.01)

*B32B 27/40* (2013.01)

*B32B 3/30* (2013.01)

*B32B 9/002* (2013.01)

*B32B 9/025* (2013.01)

*B32B 9/045* (2013.01)

(72) 발명자

드라이지가커, 게오르크

독일 67056 루드비히afen 카를-보쉬-스트라쎄 38

---

프뤼페, 위르겐

독일 67056 루드비히afen 카를-보쉬-스트라쎄 38

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

구성요소로서 하기를 포함하는 다층 복합 재료의 제조 방법으로서:

- (A) 백킹 재료,
- (B) 임의적으로 적어도 1개의 연결 층 및
- (C) 중합체 층,

여기서 중합체 층 (C)는 금형을 사용하여 형성되고,

임의적으로 적어도 1종의 유기 접착제는 백킹 재료 (A) 및/또는 중합체 층 (C)에 전면에 걸쳐 또는 부분적으로 적용되고, 이어서 중합체 층 (C)는 백킹 재료 (A)와 점, 줄 또는 2차원 방식으로 접합되고,

중합체 층 (C) 및/또는 적어도 1개의 연결 층 (B)는 적어도 1종의 가교제 C, 및 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트로부터 선택된 0.1 내지 5 중량%의 적어도 1종의 용매를 포함하는 수성 중합체 분산액으로부터 제조되는 것인

방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 가교제 C가 블로킹된 폴리이소시아네이트를 전혀 포함하지 않는 것인 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 층 (C)가 폴리우레탄 층인 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 중합체 분산액이 적어도 1종의 가교제 C를 포함하며, 가교제 C는 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 적어도 1종의 가교제 C의 1 내지 80 중량% 용액으로서 수성 폴리우레탄 분산액에 첨가되는 것인 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 중합체 분산액이 적어도 1종의 가교제 C를 포함하며, 가교제 C는 수성 중합체 분산액의 금형 또는 백킹 재료로의 적용 전 1분 내지 10시간에 수성 중합체 분산액에 첨가되는 것인 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄 층 (C)가 폴리우레탄 층 (C)의 전체 두께에 걸쳐 연장되는 모세관을 나타내는 것인 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 백킹 재료 (A)가 가죽, 텍스타일, 인조 가죽, 발포체, 셀룰로스 재료, 석재, 금속 필름, 플라스틱 필름, 스페이서 편성물 또는 부직물인 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄 층 (C)가 패턴을 나타내는 것인 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄 층 (C)가 벨벳같은 외관을 나타내는 것인 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 연결 층 (B)가 경화된 유기 접착제의 오픈-워크 층인 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄 층 (C)가 실리콘 금형을 사용하여 형성되는 것인 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 금형이 레이저 조각을 사용하여 구조화된 실리콘 금형인 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 웨이 레이저를 사용한 금형의 구조화에서 금형에 도입되며, 이들 웨이는 50 내지 250  $\mu\text{m}$  범위의 평균 깊이 및 50 내지 250  $\mu\text{m}$  범위의 중심 간격을 나타내는 것인 방법.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 다층 복합 시스템의 제조 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 본 발명에 따른 다층 복합 시스템의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] WO 2009/106496, WO 2009/106498, WO 2009/106499, WO 2009/106500 및 WO 2009/106503에는 수용가능한 광학 및 촉각 특성을 갖는 다층 복합 재료가 기재되어 있다. 그러나, 상기 출원에 기재된 복합 재료의 특성은 여전히 전적으로 만족스럽지 않았다.

**발명의 내용**

[0003] 매력적인 시각적 외관 및 수용가능한 촉각 품질을 나타내며, 특히 개선된 노화 특성을 나타내는 다층 복합 시스템의 제조를 가능하게 하는 방법을 이용가능하게 하는 것을 목적으로 한다. 그에 따라 청구항 제1항에 따른 방법이 밝혀졌다.

[0004] 본 발명에 따른 방법은 하기를 포함하는 다층 복합 재료의 제조에 사용되며:

[0005] (A) 백킹 재료,

[0006] (B) 임의적으로 적어도 1개의 연결 층 및

[0007] (C) 폴리우레탄 층,

[0008] 여기서 중합체 층 (C)는 금형을 사용하여 형성되고,

[0009] 임의적으로 적어도 1종의 유기 접착제는 백킹 재료 (A) 및/또는 중합체 층 (C)에 전면에 걸쳐 또는 부분적으로 적용되고, 이어서 중합체 층 (C)는 백킹 재료 (A)와 점, 줄 또는 2차원 방식으로 접합되고,

[0010] 중합체 층 (C) 및/또는 임의적으로 적어도 1개의 연결 층 (B)는 적어도 1종의 가교제 C, 및 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트로부터 선택된 0.1 내지 5 중량%의 적어도 1종의 용매를 포함하는 수성 중합체 분산액으로부터 제조된다.

[0011] 추가의 양태에서, 본 발명에 따른 방법은 중합체 층 (C)를 금형을 사용하여 형성하고, 임의적으로 적어도 1종의 유기 접착제를 백킹 재료 (A) 및/또는 중합체 층 (C)에 전면에 걸쳐 또는 부분적으로 적용하고, 이어서 중합체 층 (C)를 백킹 재료 (A)와 점, 줄 또는 2차원 방식으로 접합시키는 것을 포함하며, 중합체 층 (C) 및/또는 적어도 1개의 연결 층 (B)는 적어도 1종의 가교제 C, 및 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트로부터 선택된 0.1 내지 5 중량%의 적어도 1종의 용매를 포함하는 수성 중합체 분산액으로부터 제조된다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법은 하기를 포함하는 다층 복합 재료의 제조에 사용되며:
- [0013] (A) 백킹 재료,
- [0014] (B) 임의적으로 적어도 1개의 연결 층 및
- [0015] (C) 폴리우레탄 층,
- [0016] 여기서 중합체 층 (C)는 금형을 사용하여 형성되고,
- [0017] 임의적으로 적어도 1종의 유기 접착제는 백킹 재료 (A) 및/또는 중합체 층 (C)에 전면에 걸쳐 또는 부분적으로 적용되고, 이어서 중합체 층 (C)는 백킹 재료 (A)와 접, 줄 또는 2차원 방식으로 접합되고,
- [0018] 중합체 층 (C) 및/또는 임의적으로 적어도 1개의 연결 층 (B)는 적어도 1종의 가교제 C, 및 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트로부터 선택된 0.1 내지 5 중량%의 적어도 1종의 용매를 포함하는 수성 중합체 분산액으로부터 제조되고, 가교제 C 및 또한 사용된 다른 성분은 블로킹제로 블로킹된 이소 시아네이트 기를 전혀 포함하지 않는다.
- [0019] 본 발명에 따른 방법은 일반적으로 백킹 재료 (A)로서 편평한 기판을 사용한다. 본 발명과 관련하여 편평한 기판은 2차원에서의 확장이 제3 치수의 것보다 훨씬 더 크며; 예를 들어, 편평한 기판 (A)의 폭 및 길이가 각각 두께를 적어도 100배, 바람직하게는 적어도 1000배 초과할 수 있는 것들이다.
- [0020] 한 실시양태에서, 편평한 기판 (A)의 길이 및/또는 폭은 두께를 최대 1,000,000배 초과한다.
- [0021] 편평한 기판 (A)의 길이 및 폭은 각각의 경우에 동일하거나 또는 바람직하게는 상이할 수 있다. 예를 들어, 편평한 기판 (A)의 길이는 폭을 1.1 내지 100배 초과할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 한 실시양태에서, 편평한 기판 (A)의 길이는 50 cm 내지 100 m, 바람직하게는 최대 50 m, 특히 바람직하게는 최대 10 m의 범위에 있다.
- [0023] 본 발명의 한 실시양태에서, 편평한 기판 (A)의 폭은 10 cm 내지 5 m, 바람직하게는 최대 2 m의 범위에 있다.
- [0024] 본 발명의 한 실시양태에서, 편평한 기판 (A)의 두께는 50 nm 내지 2 mm, 바람직하게는 100 μm 내지 500 μm의 범위에 있다.
- [0025] 편평한 기판 (A)는 1종 이상의 재료로 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 편평한 기판 (A)는 가죽, 텍스타일, 인조 가죽, 발포체, 셀룰로스 재료, 석재, 금속 필름, 플라스틱 필름, 직조물, 웹, 스페이서 편성물, 부직물 및 복합 필름, 예컨대 금속화된 플라스틱 필름으로부터 선택된다. 바람직한 직조물 또는 웹의 예는 스페이서 편성물, 부직물, 직조물 또는 폴리에스테르의 웹 및 열가소성 폴리우레탄 ("TPU")의 웹이다. 바람직한 플라스틱 필름의 예는 PVC 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 또는 폴리스티렌, 폴리아미드 또는 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 ("PET")의 필름이다. 특히 바람직한 금속 필름의 예는 알루미늄의 필름이다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 편평한 기판은 재활용물로부터, 예를 들어 재생 플라스틱으로부터 선택된다.
- [0027] 본 발명의 한 실시양태에서, 편평한 기판 (A)는, 예를 들어 DIN 53455에 따라 결정가능한  $200 \text{ 내지 } 5000 \text{ N/mm}^2$  범위의 탄성률을 나타낸다. 예를 들어 우세하게 폴리에틸렌 (HDPE 또는 LDPE)을 포함하는,  $200 \text{ 내지 } 1000 \text{ N/mm}^2$  범위의 탄성률, 예를 들어 우세하게 경질 PVC를 포함하는,  $1000 \text{ 내지 } 3500 \text{ N/mm}^2$  범위의 탄성률, 또는 우세하게 PET를 포함하는,  $4000 \text{ 내지 } 4500 \text{ N/mm}^2$  범위의 탄성률을 갖는 편평한 기판이 특히 적합하다.
- [0028] 본 발명의 한 실시양태에서, 편평한 기판은 첨가제 처리된 플라스틱의 플라스틱 필름으로부터 선택된다. 적합한 첨가제는, 예를 들어, 가소제, 충격 개질제, 안정화제, 착색제, 충전제, 강화 재료 및 약스로부터 선택될 수 있다.
- [0029] 바람직한 백킹 재료 (A)는 가죽 또는 텍스타일, 특히 코팅된 텍스타일 및 또한 인조 가죽이다. 본 발명과 관련하여 텍스타일 (A) 또는 텍스타일들 (A)라고도 하는, 텍스타일 직물 (A)는 다양한 양상을 나타낼 수 있다. 예를 들어 직조물, 펠트, 드로잉-루프 편성물, 포밍-루프 편성물, 와딩, 스크립 및 마이크로섬유 직조물이 적합하다.

- [0030] 바람직하게는, 텍스타일 (A)는 직조물, 포밍-루프 편성물 또는 드로잉-루프 편성물이다.
- [0031] 텍스타일 직물 (A)는 코드, 브레이드, 로프, 얀 또는 스레드로부터 제조될 수 있다. 텍스타일 (A)는 천연 기원의 것, 예를 들어 목화, 양모 또는 아마, 또는 합성인 것, 예를 들어 폴리아미드, 폴리에스테르, 개질된 폴리에스테르, 폴리에스테르 블렌딩된 직물, 폴리아미드 블렌딩된 직물, 폴리아크릴로니트릴, 트리아세테이트, 아세테이트, 폴리카르보네이트, 폴리올레핀, 예컨대, 예를 들어, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 및 또한 폴리에스테르 마이크로섬유 및 유리-섬유 직물일 수 있다. 폴리에스테르, 목화 및 폴리올레핀, 예컨대, 예를 들어, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 및 또한 목화/폴리에스테르 블렌딩된 직물, 폴리올레핀/폴리에스테르 블렌딩된 직물 및 폴리올레핀/목화 블렌딩된 직물로부터 선택된 블렌딩된 직물이 매우 특히 바람직하다.
- [0032] 텍스타일 직물 (A)는 처리되지 않거나 또는 처리, 예를 들어 표백 또는 염색될 수 있다. 텍스타일 직물은 바람직하게는 단지 한쪽 면에서 코팅되거나 또는 코팅되지 않는다.
- [0033] 본 발명의 구체적 실시양태에서, 텍스타일 직물 (A)는 적어도 1종의 중합체, 예를 들어 폴리아미드 또는 특히 폴리우레탄이 응집에 의해 침전되어 있지만, 바람직하게는 관련 텍스타일 직물이 그의 통기성 또는 공기 투과성을 유지하도록 하는, 직조물, 드로잉-루프 편성물 또는 바람직하게는 부직물과 관련된다. 예를 들어, 중합체는 먼저 "알맞은" 용매 중의 중합체의 용액을 제조함으로써 응집에 의해 침전될 수 있으며; 폴리우레탄의 경우에는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 테트라하이드로포란 (THF) 및 N,N-디메틸아세트아미드 (DMA)가 적합하다. 먼저, 예를 들어, 관련 중합체가 용해되지도 팽윤되지도 않을 수 있는 "불량한" 용매의 증기에 용액을 노출시킴으로써, 관련 중합체의 다공성 필름이 상기 용액으로부터 침전된다. 많은 중합체의 경우에, 물 또는 메탄올, 바람직하게는 물이 불량한 용매로서 적합하다. 물을 불량한 용매로서 사용하는 것이 바람직한 경우에, 용액은 예를 들어 다습 분위기에 노출될 수 있다. 이와 같이 수득된 다공성 필름은 제거되어 관련 텍스타일 직물 상에 전달된다. 이러한 전달 전에 또는 그 후에, 알맞은 용매의 잔류물은, 예를 들어 불량한 용매로 헹굼으로써 제거된다.
- [0034] 본 발명의 매우 구체적인 실시양태에서, 재료는 상기 기재된 바와 같이 침전된 중합체에, 예를 들어 염을 세척해 제거함으로써 또는 다른 방법에 따라, 예컨대, 예를 들어, 문헌 [New Materials Permeable to Water Vapor, Harro Traeubel, Springer Verlag 1999]의 제6장 이하에 기재된 바와 같이 다공성이 발생한 포로머이다.
- [0035] 텍스타일 직물 (A)는 마감될 수 있으며; 특히, 이들은 이지-케어 및/또는 방염 마감된다.
- [0036] 텍스타일 직물 (A)는 10 내지 500  $\text{g}/\text{m}^2$  범위의 단위 면적당 중량을 나타낼 수 있으며; 50 내지 300  $\text{g}/\text{cm}^2$ 이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 따른 다층 복합 시스템은 추가적으로 전면에 걸쳐 또는 부분적으로 형성될 수 있는 적어도 1개의 연결 층 (B)를 나타낼 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 연결 층 (B)는, 바람직하게는 경화된 유기 접착제의 전면에 걸쳐 있지 않은, 구별되는 층인 오픈-워크일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 한 실시양태에서, 연결 층 (B)는 점, 줄 또는 격자 방식으로, 예를 들어, 마름모꼴, 직사각형 또는 정사각형, 또는 별집 구조의 형태로 적용된 층이다. 이어서 중합체 층 (C)는 연결 층 (B)에서의 공백에서 평평한 기판 (A)와 접촉하게 된다.
- [0040] 본 발명의 한 실시양태에서, 연결 층 (B)는, 예를 들어 폴리비닐 아세테이트, 폴리아크릴레이트 또는 특히 폴리우레탄, 바람직하게는, 예를 들어, DIN 53765에 따른 DSC (시차 주사 열량측정)에 의해 결정된 0°C 미만의 유리전이 온도를 갖는 폴리우레탄을 기재로 하는, 경화된 유기 접착제의 층이다.
- [0041] 이와 관련하여, 유기 접착제의 경화는, 예를 들어, 열적으로, 화학 방사선에 의해 또는 노화에 의해 수행될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 연결 층 (B)는 접착제 네트이다.
- [0043] 본 발명의 한 실시양태에서, 연결 층 (B)는 1 내지 최대 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 최대 50  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 최대 15  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 나타낸다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 복합 시스템은 연결 층 (B)를 포함하지 않는다.

- [0045] 본 발명의 한 실시양태에서, 연결 층 (B), 뿐만 아니라 층 (C)는 임의적으로 1종 이상의 첨가제, 예를 들어 1종 이상의 난연제 및/또는 안정화제, 예컨대 산화방지제 및/또는 광 안정화제를 포함할 수 있다.
- [0046] 적합한 난연제는, 예를 들어, 무기 난연제, 할로겐화된 유기 화합물, 유기 인 화합물 또는 할로겐화된 유기 인 화합물이다.
- [0047] 적합한 무기 난연제는, 예를 들어, 포스페이트, 예컨대 암모늄 포스페이트, 알루미늄 히드록시드, 알루미나 3수화물, 아연 보레이트 또는 안티모니 옥시드이다.
- [0048] 적합한 할로겐화된 유기 화합물은, 예를 들어, 클로로파라핀, 폴리염소화된 비페닐, 헥사브로모벤젠, 폴리브로민화된 디페닐 에테르 (PBDE) 및 다른 브로민 화합물, 헥사클로로시클로펜타디엔의, 예를 들어 시클로옥타디엔과의 부가 생성물, 테트라브로모비스페놀 A, 테트라브로모프탈산 무수물, 디브로모네오펜틸 글리콜이다.
- [0049] 적합한 유기 인 화합물은, 예를 들어, 유기 포스페이트, 포스파이트 및 포스포네이트, 예컨대, 예를 들어, 트리크레실 포스페이트 및 tert-부틸페닐 디페닐 포스페이트이다.
- [0050] 적합한 할로겐화된 유기 인 화합물은, 예를 들어, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리스(2-브로모-4-메틸페닐) 포스페이트 및 트리스(2-클로로이소프로필) 포스페이트이다.
- [0051] 바람직한 난연제는, 예를 들어, 폴리비닐 클로라이드 또는 폴리비닐리텐 클로라이드, 뿐만 아니라 비닐리텐 클로라이드의 (메트)아크릴산과의 공중합체이다. 이러한 생성물은, 예를 들어, 상표명 디오판(Diofan)®으로 판매된다.
- [0052] 적합한 광 안정화제는, 예를 들어, 라디칼 트랩, 예컨대 입체 장애 유기 아민 (HALS), 또는 퍼옥시드 분해제, 예를 들어 벤조트리아졸, 예컨대 2-(2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸 (BTZ) 또는 히드록시벤조페논 (BP)이다. 추가적으로 적합한 광 안정화제는, 예를 들어, (2-히드록시페닐)-s-트리아진 (HPT), 옥살아닐리드 또는 비-안료형 티타늄 디옥시드이다.
- [0053] 적합한 광 안정화제는, 예를 들어, 상표명 이르가녹스(Irganox)®, 이르가스탭(Irgastab)® 또는 티누빈 (Tinuvin)®으로 입수가능하다.
- [0054] 바람직한 광 안정화제는 HALS 화합물이다.
- [0055] 바람직한 실시양태에서, 적어도 1개의 연결 층 (B)는 적어도 1종의 가교제 C를 포함하는, 유기 접착제의 수성 분산액, 바람직하게는 중합체/폴리우레탄 분산액으로부터 형성된다.
- [0056] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 연결 층 (B)의 제조를 위한 수성 중합체/폴리우레탄 분산액은 0.1 내지 5 중량%의 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트를 포함한다.
- [0057] 경화제라고도 기재될 수 있는, 바람직한 가교제 C는, 예를 들어, 폴리이소시아네이트, 특히 지방족 폴리이소시아네이트, 예컨대, 예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 이소포론 디이소시아네이트를 기재로 하는 이소시아누레이트, 뷰렛, 알로파네이트 또는 우레트디온이다. 바람직하게는, 이들은 블로킹된 폴리이소시아네이트가 아니라, 유리 이소시아네이트 기를 갖는 폴리이소시아네이트이다.
- [0058] 특히 바람직하게는, 가교제 C는 블로킹제로 블로킹된 이소시아네이트 기를 전혀 포함하지 않는다.
- [0059] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 친수성 기를 포함하며, 이를 통해 폴리이소시아네이트는 수성 시스템 중에 보다 용이하게 분산가능하다.
- [0060] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 음이온성이거나 또는 적어도 부분적으로 에틸렌 옥시드로부터 형성된 적어도 폴리에테르 기인 친수성 기를 포함한다.
- [0061] 특히 바람직한 실시양태에서, 적합한 가교제 C는 수성 폴리우레탄 분산액에, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 1 내지 80 중량% 용액으로서, 바람직하게는 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 30 내지 75 중량% 용액으로서 첨가된다.
- [0062] 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리이소시아네이트 가교제 C는 수성 중합체/폴리우레탄 분산액에, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 30 내지 75 중량% 용액으로서 첨가된다.
- [0063] 일반적으로, 적합한 가교제 C는 수성 분산액의 가공 전, 즉 수성 분산액의 금형 또는 백킹 재료 (A)로의 적용 전 1분 내지 10시간에 수성 분산액에 첨가된다.

- [0064] 본 발명에 따른 복합 시스템은 중합체 층 (C)의 전체 두께에 걸쳐 연장되는 모세관을 일반적으로 나타내는 중합체 층 (C)를 포함하며, 즉 중합체 층 (C)는 관통하는 모세관을 나타낸다.
- [0065] 적합한 중합체는, 바람직하게는 수성 분산액의 형태로 제공될 수 있는 모든 열가소성 중합체이다. 바람직하게는, 이들은, 예를 들어, DIN 53765에 따른 DSC (시차 주사 열량측정)에 의해 결정된 0°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0066] 중합체 층 (C)는, 예를 들어, 하기 중합체로 본질적으로 구성될 수 있다: 폴리아크릴레이트, 에폭시 수지, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리우레탄 또는 그의 혼합물. 바람직하게는, 중합체 층 (C)는 폴리우레탄으로 본질적으로 구성된다.
- [0067] 본 발명과 관련하여, 폴리스티렌은 특히 스티렌 및/또는 스티렌 유도체의 중합으로부터 생성된 모든 단독중합체 또는 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 스티렌 유도체는, 예를 들어, 알킬스티렌, 예컨대  $\alpha$ -메틸스티렌, 오르토-, 메타- 또는 파라-메틸스티렌, 또는 파라-부틸스티렌, 특히 파라(tert-부틸)스티렌, 또는 알콕시스티렌, 예컨대 파라-메톡시스티렌, 파라-부톡시스티렌 또는 파라(tert-부톡시)스티렌이다.
- [0068] 일반적으로, 적합한 폴리스티렌은 5000 내지 1,000,000 g/mol (GPC에 의해 결정됨), 바람직하게는 20,000 내지 750,000 g/mol, 특히 바람직하게는 30,000 내지 500,000 g/mol의 평균 몰 질량  $M_n$ 을 갖는다.
- [0069] 바람직한 실시양태에서, 색 변환기의 매트릭스는 스티렌 또는 스티렌 유도체의 단독중합체로 본질적으로 또는 전적으로 구성된다.
- [0070] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 매트릭스는, 본 특히 출원과 관련하여 마찬가지로 폴리스티렌이라고도 간주되는 스티렌 공중합체로 본질적으로 또는 전적으로 구성된다. 스티렌 공중합체는, 추가의 구성성분으로서, 예를 들어, 부타디엔, 아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 비닐카르바졸 또는 아크릴산, 메타크릴산 또는 이타콘산의 에스테르를 단량체로서 포함할 수 있다. 적합한 스티렌 공중합체는 일반적으로 적어도 20 중량%의 스티렌, 바람직하게는 적어도 40 중량%의 스티렌, 특히 바람직하게는 적어도 60 중량%의 스티렌을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 이들은 적어도 90 중량%의 스티렌을 포함한다.
- [0071] 바람직한 스티렌 공중합체는 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 (SAN) 및 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 공중합체 (ABS), 스티렌/1,1'-디페닐에텐 공중합체, 아크릴산 에스테르/스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 (ASA), 스티렌/부타디엔 공중합체 (예컨대 SB 분산액) 또는 메틸 메타크릴레이트/아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 공중합체 (MABS)이다.
- [0072] 추가의 바람직한 중합체는  $\alpha$ -메틸스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 (AMSAN)이다.
- [0073] 스티렌 단독중합체 또는 공중합체는, 예를 들어, 라디칼 중합, 양이온 중합, 음이온 중합에 의해 또는 유기금속 성 촉매 (예를 들어, 지글러-나타 촉매작용)의 영향 하에 제조될 수 있다. 이는 이소택틱, 신디오택틱 또는 어택틱 폴리스티렌 또는 공중합체를 생성할 수 있다. 이들은 바람직하게는 라디칼 중합에 의해 제조된다. 중합은 혼탁 중합, 유화 중합, 용액 중합 또는 별크 중합으로서 수행될 수 있다.
- [0074] 적합한 폴리아크릴레이트는 일반적으로 5000 내지 1,000,000 g/mol의 분자량을 갖는다.
- [0075] 적합한 폴리아크릴레이트는 바람직하게는 상용하는 공단량체의 라디칼 (공)중합에 의해, 바람직하게는 본 발명과 관련하여 단순하게 라디칼 유화 중합이라고도 기재되는 라디칼 유화 공중합에 의해 제조될 수 있다. 용액 공중합에 의한 폴리아크릴레이트 분산액의 제조도 또한 가능하다.
- [0076] 이는, 예를 들어, US-A 5 221 284 및 US-A 5 376 459로부터 공지되어 있다.
- [0077] 하기 단량체 중 적어도 1종으로부터 선택된 라디칼 공중합에 의해 이용가능한 폴리아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0078] 1) 화학식  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO-OR}^2$ 의 아크릴산 또는 메타크릴산 및 그의 유도체로서, 여기서  $\text{R}^1$ 은 수소 또는 메틸을 나타내고,  $\text{R}^2$ 는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼을 나타내며, 이는 또한 플루오린, 히드록실,  $\text{C}_{1-4}$ -알킬아미노,  $\text{C}_{1-4}$ -알콕시, 카르보닐 기 및 또한 폴리에테르 기에 의해 치환될 수 있고; 바람직하게는,  $\text{R}^2$ 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지고; 특히 바람직하게는,  $\text{R}^2$ 는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, tert-부틸,

헥실 또는 에틸헥실임;

[0079] 2) 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 그의 유도체,

[0080] 3) 스티렌 및 치환된 스티렌, 예컨대  $\alpha$ -메틸스티렌,

[0081] 4) 아크릴로니트릴,

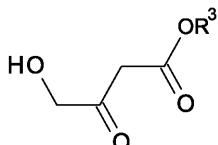
[0082] 5) 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트,

[0083] 6) 불포화 디카르복실산, 예컨대 크로톤산, 이타콘산 또는 말레산 무수물, 및/또는

[0084] 7) 올레핀, 예컨대 에틸렌.

[0085] 적합한 결합제는 또한 폴리아크릴레이트 및 폴리우레тан 분산액의 혼합물 또는 아크릴레이트 공단량체를 폴리우레탄 분산액에 그라프팅함으로써 수득될 수 있는 분산액 (PUR-PAC 하이브리드)이며, 단 이들은 언더코트의 제조에 적합한 쇼어 A 경도를 나타내고, 임의적으로 통상적 가교제를 사용하여 가교가능하거나 또는 자기-가교성이 다.

[0086] 바람직한 실시양태에서, 적합한 폴리아크릴레이트는, 100 내지 250°C 범위의 온도의 작용 하에, 포름알데히드를 분할할 수 있는 공중합된 공단량체, 예컨대, 예를 들어, N-메틸올(메트)아크릴아미드를 전혀 포함하지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 적합한 폴리아크릴레이트는, 100 내지 250°C 범위의 온도의 작용 하에, 포름알데히드를 분할할 수 있는 공중합된 공단량체, 예컨대, 예를 들어, N-메틸올(메트)아크릴아미드를 포함한다. 적합한 폴리아크릴레이트는 바람직하게는 적어도 2종의 공단량체의 라디칼 공중합에 의해 수득되며, 그 중 적어도 1종은 (메트)아크릴산 및 (메트)아크릴레이트, 예를 들어  $C_1$ - $C_{20}$ -알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는  $C_1$ - $C_{10}$ -알킬 (메트)아크릴레이트로부터 선택되고, 이들은 바람직하게는 결합제 (A)의 적어도 50 중량%를 구성한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 적합한 폴리아크릴레이트는 공중합된 공단량체로서의 (메트)아크릴산, 분자 내에 에폭시드 기를 갖는 공단량체, 예컨대, 예를 들어, 글리시딜 (메트)아크릴레이트,  $\omega$ -히드록시- $C_2$ - $C_{10}$ -알킬 (메트)아크릴레이트 또는 화학식 I의 알콜의 (메트)아크릴산 에스테르를 포함하는 공중합체로부터 선택된다:



[0087]

[0088] 여기서

[0089]  $R^3$ 은 분지형 및 바람직하게는 비분지형  $C_1$ - $C_{10}$ -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 또는 n-데실, 특히 바람직하게는 비분지형  $C_1$ - $C_4$ -알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필 및 n-부틸로부터 선택된다.

[0090] 추가적으로, 본 발명의 의미 내에서 폴리(메트)아크릴레이트로서, 예를 들어, 공중합된, (메트)아크릴산, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 또는  $C_2$ - $C_{10}$ -히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 및 임의적으로 1종 이상의 추가의 공단량체를 포함할 수 있는 1종 이상의  $C_1$ - $C_{10}$ -알킬 (메트)아크릴레이트의 공중합체가 언급될 수 있다. 추가의 공단량체로서, 예를 들어, 비닐방향족 화합물, 예컨대  $\alpha$ -메틸스티렌, 파라-메틸스티렌 및 특히 스티렌, 게다가 (메트)아크릴아미드, 비닐 클로라이드 또는 (메트)아크릴로니트릴이 언급될 수 있다.

[0091] 특히 적합한  $C_1$ - $C_{10}$ -알킬 (메트)아크릴레이트의 예는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트 또는 n-데실(메트)-아크릴레이트이다.

[0092] 특히 적합한  $\omega$ -히드록시- $C_2$ - $C_{10}$ -알킬렌 (메트)아크릴레이트의 예는 특히  $\omega$ -히드록시- $C_2$ - $C_{10}$ -(메트)아크릴레이트, 예컨대 6-히드록시헥실 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 특히 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트이다.

- [0093] 바람직한 대안적 양태에서, 적합한 폴리아크릴레이트는 1종 이상의  $C_1$ - $C_{10}$ -알킬 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산, 및 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및  $C_2$ - $C_{10}$ -하드록시알킬 (메트)아크릴레이트로부터 선택된 적어도 1종의 공단량체, 동시에 임의적으로 1종 이상의 추가의 공단량체의 공중합된 공중합체를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트로부터 선택된다.
- [0094] 공중합된 (메트)아크릴산을 포함하는 폴리아크릴레이트가 사용되는 경우에, 공중합된 (메트)아크릴산의 카르복실 기는 유리 형태로 또는 완전히 또는 부분적으로 중화된 형태로, 예를 들어 알칼리, 암모니아 또는 아민으로 완전히 또는 부분적으로 중화된 형태로 존재할 수 있다. 특히 적합한 아민은, 예를 들어, 3급 아민, 예를 들어 ( $C_1$ - $C_4$ -알킬)<sub>3</sub>N, 특히 트리에틸아민, 및 알칸올아민, 예컨대, 예를 들어, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-메틸에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민 및 N-(n-부틸)에탄올아민이다.
- [0095] 적합한 폴리부타디엔은 일반적으로 부타디엔의 아크릴로니트릴 및/또는 스티렌 및/또는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 임의적으로 다른 불포화 단량체와의 공중합체이다. 적합한 폴리부타디엔 분산액은 금속 산화물, 예컨대 산화아연을 사용한 적용에 의해 가교될 수 있다.
- [0096] 적합한 폴리비닐리덴 클로라이드는 일반적으로 비닐리덴 클로라이드의 (메트)아크릴산 에스테르와의 공중합체이다. 이러한 생성물은, 예를 들어, 상표명 디오판®으로 판매된다.
- [0097] 적합한 폴리비닐 클로라이드 (PVC)는 바람직하게는 비닐 클로라이드의 단독중합에 의해 수득된다. 또 다른 실시양태에서, 적합한 폴리비닐 클로라이드는 비닐 클로라이드의 다른 단량체와의 공중합에 의해 수득된다.
- [0098] 적합한 폴리비닐 클로라이드는, 예를 들어, 유화 중합 또는 혼탁 중합에 의해 수득될 수 있다.
- [0099] 적합한 폴리비닐 클로라이드 분산액은, 예를 들어, 상표명 솔빈(SolVin)® 또는 디오판®으로 상업적으로 입수 가능하다.
- [0100] 에폭시 수지는 에폭시드 (옥시란)의 촉매적 중합에 의해 또는 에폭시드, 예를 들어 에피클로로히드린의 디올, 예를 들어 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A 또는 비스페놀 F와의 반응에 의해 제조된다.
- [0101] 적합한 에폭시 수지는, 예를 들어, 비스페놀 A 또는 F를 기재로 하는 액체 또는 고체 수지일 수 있다. 적합한 액체 에폭시 수지, 예컨대 비스페놀 · A 디글리시딜 에테르는 전형적으로 200 내지 1000 g/mol, 바람직하게는 300 내지 500 g/mol, 특히 바람직하게는 대략 380 g/mol의 분자량을 갖는다. 적합한 에폭시 수지는 빈번하게 이관능성이다. 380 g/mol의 몰 질량은 190 g/mol의 에폭시 · 당량 (EEW)에 상응한다. 수성 시스템에서, 저렴한 수불용성 액체 수지가 추가의 첨가제 없이 사용될 수 있다. 이들 경우에, 사용된 경화제가 유화제로서 작용한다.
- [0102] 적합한 소수성 고체 수지는 빈번하게 500 내지 5000 g/mol, 바람직하게는 700 내지 3000 g/mol, 특히 바람직하게는 900 내지 2000 g/mol, 특히 바람직하게는 1000 내지 1500 g/mol의 분자량을 갖는다. 비처리된 형태인 경우에, 이들은 수계 시스템과 상용성을 갖지 않는다. 이러한 수지의 분산액은 반응성 비이온성 유화제의 보조하에 제조될 수 있다. 안정한 에멀젼은 일반적으로 1 마이크로미터 미만의 평균 입자 직경을 갖는다.
- [0103] 비스페놀 A 디글리시딜 에테르를 기재로 하는, 덜 바람직한 용매계 2-성분 에폭시 수지는, 예를 들어, 아민 및 아민 유도체 또는 메르캅탄을 사용하여 경화될 수 있다. 이를 위해 사용되는 아민 경화제는, 예를 들어, 저분자량 시클로지방족 아민, 예컨대 메타-크실렌디아민 (MXDA), 이소포론디아민 (IPDA), 디에틸렌트리아민 (DETA), 트리에틸렌테트라아민 (TETA), 중합체성 폴리아미노아미드 또는 수용성 유화성 아민-포함 중합체일 수 있다.
- [0104] 적합한 수성 2-성분 에폭시 수지 시스템은, 예를 들어, 액체 에폭시 수지의 적합한 표면-활성 화합물을 사용한 유화 및 경화제, 예컨대, 예를 들어, 폴리아미도아민 경화제의 개질, 유화제의 첨가 및 이들이 수용성이 되도록 하는 효과를 위한 양성자화에 의해 수득될 수 있다.
- [0105] 수성 경화제는 액체 수지의 자기 유화를 가능하게 하는 소수성 및 친수성 요소의 균형잡힌 비의 분자 조성일 수 있다. 구조에 따라 보다 친수성이거나 (예를 들어, TETA) 또는 소수성인 (예를 들어, IPDA), 상기 언급된 아민이 이를 위해 반응물 및 후속 가교 중심으로서 사용될 수 있다. 경화제 구조의 전형적인 친수성 요소는, 예를 들어, 다양한 분자량을 갖는 비이온성 폴리에틸렌/프로필렌 글리콜 요소이고; 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 화합물이 소수성 성분으로서 빈번하게 사용된다. 많은 다양한 특성을 갖는 경화제가 이들 또는 유사한 빌딩 블록으로부터 분자 구조를 조심스럽게 구성함으로써 제조될 수 있다. 전형적인 자기-유화성 에폭시 경화제는, 예를 들어, 바스프(BASF)로부터 상표명 벡스(WEX) 및 바테르폭시(Waterpoxy)®로 입수가능하다.

- [0106] 수성 에폭시 수지 시스템 분야에서, 유형 I 및 유형 II 시스템이라고도 기재되는, 2종의 상이한 시스템이 특히 적합하다. 유형 I 시스템은 < 250의 EEW를 갖는 액체 수지 시스템을 기재로 한다. 유형 II 시스템은 > 250의 EEW를 갖는 고체 수지 에멀젼을 기재로 한다.
- [0107] 유형 I 시스템에서, 사용되는 경화제는, 경화제로서의 그의 역할 이외에도, 또한 액체 수지를 위한 유화제로도 작용한다. 이러한 시스템에서, 그 결과는, 에멀젼 입자가 수지 및 경화제의 혼합 직후에 이미 수지 및 경화제 둘 다를 포함한다는 것이다. 그 외에도, 특정 비율의 경화제가 또한 수성 상에 존재할 수 있다. 동일한 에멀젼 입자에서의 수지 및 경화제의 공간 근접성은 일반적으로 상응하게 짧은 포트수명 (< 3 h)을 갖는 급속 경화를 야기한다. 유형 I 시스템의 하나의 이점은, 이들이 종종 완전히 VOC-무함유로 제제화될 수 있다는 것이다. 가교 부위의 짧은 간격 및 경질 중합체 백본 때문에, 경화된 필름은 종종 낮은 가요성 및 높은 내화학성과 함께 높은 경도를 갖는다.
- [0108] 유형 II 시스템은 전형적으로 > 250의 EEW 및 45-62%의 고형물 함량을 갖는 고체 수지 에멀젼을 기재로 한다. 고체 수지가 이미 에멀젼으로 존재하기 때문에, 유형 I 시스템에서처럼 자기-유화성 경화제의 사용이 절대적으로 필요한 것은 아니지만, 추가로 가능하기도 하다. 따라서, 유형 II 시스템에 대해서는 분명히 보다 넓은 범위의 유용한 경화제가 이용가능하다. 예를 들어, 비-자기-유화성 경화제, 예컨대 아민-기재 경화제, 예를 들어 바테르폭시® 801이 여기서 사용될 수 있으나; 자기-유화성 경화제, 예컨대, 예를 들어, 바테르폭시® 751도 또한 사용될 수 있다.
- [0109] 유형 I 시스템과 달리, 유형 II 시스템의 유화된 상대적으로 고분자량의 고체 수지는 우수한 필름 형성이 보장 되도록 하기 위해 유착제를 요구한다. 따라서, 이들은, 유형 I 시스템과 달리, 대부분 50-150 g/1의 VOC 함량을 갖는다. VOC-무함유 고체 수지 에멀젼을 사용하는 것도 마찬가지로 가능하다.
- [0110] 폴리우레탄 (PU)는 일반적으로 공지되어 있으며 상업적으로 입수가능하고, 상대적으로 고분자량의 폴리히드록실화합물, 예를 들어 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 세그먼트의 연질 상, 및 저분자량 쇄 연장제 및 디- 또는 폴리이소시아네이트로 형성된 우레탄 경질 상으로 일반적으로 이루어진다.
- [0111] 폴리우레탄 (PU)의 제조 방법은 일반적으로 공지되어 있다. 일반적으로, 폴리우레탄 (PU)는
- [0112] (i) 이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트의,
- [0113] (ii) 통상적으로 500 내지 10,000 g/mol, 바람직하게는 500 내지 5000 g/mol, 특히 바람직하게는 800 내지 3000 g/mol의 분자량 ( $M_w$ )을 갖는, 이소시아네이트와 반응하는 화합물, 및
- [0114] (iii) 50 내지 499 g/mol의 분자량을 갖는 쇄 연장제와의, 임의적으로
- [0115] (iv) 촉매
- [0116] (v) 및/또는 통상적 첨가제
- [0117] 존재 하의 반응에 의해 제조된다.
- [0118] 하기에서, 바람직한 폴리우레탄 (PU)의 제조를 위한 출발 성분 및 방법이 예로서 설명될 것이다. 폴리우레탄 (PU)의 제조에 통상적으로 사용되는 성분 (i), (ii), (iii) 및 또한 임의적으로 (iv) 및/또는 (v)가 예로서 하기 기재될 것이다:
- [0119] 이소시아네이트 (i)로서, 일반적으로 공지된 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및/또는 방향족 이소시아네이트, 예를 들어 트리-, 테트라-, 웬타-, 헥사-, 헵타- 및/또는 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 2-에틸-1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-(이소시아네이토메틸)시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 1,4- 및/또는 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산 (HxDI), 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4- 및/또는 -2,6-시클로헥산 디이소시아네이트 및/또는 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트 (NDI), 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트 (TDI), 디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐 디이소시아네이트, 1,2-디페닐에탄 디이소시아네이트 및/또는 폐닐렌 디이소시아네이트가 사용될 수 있다. 바람직하게는 4,4'-MDI가 사용된다. 지방족 디이소시아네이트, 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)가 추가적으로 바람직하고, 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 2,2'-, 2,4' - 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) 및 상기 언급된 이성질체의 혼합물이 특히 바람직하다.

- [0120] 이소시아네이트와 반응하는 화합물 (ii)로서, 이소시아네이트와 반응하는 일반적으로 공지된 화합물, 예를 들어 500 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 6000 g/mol, 특히 800 내지 3000 g/mol 범위의 분자량 ( $M_w$ ), 및 바람직하게는 1.8 내지 2.3, 바람직하게는 1.9 내지 2.2, 특히 2의 이소시아네이트에 대한 평균 관능자를 갖는 폴리에스테롤, 폴리에테롤 및/또는 폴리카르보네이트 디올이 사용될 수 있으며, 이들은 보통 "폴리올"이라는 용어로 뷔인다. 바람직하게는 폴리에테르 폴리올, 예를 들어 일반적으로 공지된 출발 물질 및 통상적인 알킬렌 옥시드, 예를 들어 에틸렌 옥시드, 1,2-프로필렌 옥시드 및/또는 1,2-부틸렌 옥시드를 기재로 하는 것들, 바람직하게는 폴리옥시테트라메틸렌 (폴리-THF), 1,2-프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드를 기재로 하는 폴리에테롤이 사용된다. 폴리에테롤은 이들이 폴리에스테롤보다 가수분해에 대해 더 큰 안정성을 갖는다는 이점을 나타내며, 특히 연질 폴리우레탄인, 폴리우레탄 (PU1)의 제조를 위한 성분 (ii)로서 바람직하다.
- [0121] 폴리카르보네이트 디올로서, 특히 지방족 폴리카르보네이트 디올, 예를 들어 1,4-부탄디올 폴리카르보네이트 및 1,6-헥산디올 폴리카르보네이트가 언급될 수 있다.
- [0122] 폴리에스테르 디올로서, 한편으로는 적어도 1종의 1급 디올, 바람직하게는 적어도 1종의 1급 지방족 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜 또는 특히 바람직하게는 1,4-디(히드록시메틸)시클로헥산 (이성질체 혼합물로서) 또는 상기 언급된 디올 중 적어도 2종의 혼합물, 및 다른 한편으로는 적어도 1종, 바람직하게는 적어도 2종의 디카르복실산 또는 그의 무수물의 중축합에 의해 제조될 수 있는 것들이 언급될 수 있다. 바람직한 디카르복실산은 지방족 디카르복실산, 예컨대 아디프산, 글루타르산 또는 숙신산, 및 방향족 디카르복실산, 예컨대, 예를 들어, 프탈산 및 특히 이소프탈산이다.
- [0123] 폴리에테롤은 바람직하게는 알킬렌 옥시드, 특히 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 그의 혼합물의, 디올, 예컨대, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-부틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올 또는 1,3-프로판디올, 또는 트리올, 예컨대, 예를 들어, 글리세롤에의, 고활성 촉매의 존재 하의 첨가에 의해 제조된다. 이러한 고활성 촉매는, 예를 들어, 세슘 히드록시드, 및 DMC 촉매라고도 기재되는 이중 금속 시아나이드 촉매이다. 빈번하게 사용되는 DMC 촉매는 아연 헥사시아노코발테이트이다. DMC 촉매는 반응 후에 폴리에테롤에 남아있을 수 있으며; 바람직하게는, 이는, 예를 들어 침강 또는 여과에 의해 제거된다.
- [0124] 다양한 폴리올의 혼합물이 또한 1종의 폴리올 대신에 사용될 수 있다.
- [0125] 분산성을 개선시키기 위해, 이소시아네이트와 반응하는 화합물 (ii)로서, 카르복실산 기 또는 술폰산 기를 갖는 1종 이상의 디올 또는 디아민 (b'), 특히 1,1-디메틸올부탄산, 1,1-디메틸올프로피온산 또는
- 
- [0126] 의 알칼리 금속 또는 암모늄 염이 또한 소정의 비율로 사용될 수 있다.
- [0127] 쇄 연장제 (iii)로서, 그 자체가 공지된, 50 내지 499 g/mol의 분자량 및 적어도 2개의 관능기를 갖는 지방족, 아르지방족, 방향족 및/또는 시클로지방족 화합물, 바람직하게는 분자당 정확히 2개의 관능기를 갖는 화합물, 예를 들어 디아민 및/또는 알킬렌 라디칼에 2 내지 10개의 원자를 갖는 알칸디올, 특히 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및/또는 분자당 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 디-, 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 헵타-, 옥타-, 노나- 및/또는 데카알킬렌 글리콜, 바람직하게는 상응하는 올리고- 및/또는 폴리프로필렌 글리콜이 사용되며, 쇄 연장제 (iii)의 혼합물이 사용되는 것도 또한 가능하다.
- [0128] 성분 (i) 내지 (iii)은 특히 바람직하게는 이관능성 화합물, 즉 디이소시아네이트 (i), 이관능성 폴리올, 바람직하게는 폴리에테롤 (ii), 및 이관능성 쇄 연장제, 바람직하게는 디올이다.
- [0129] 특히 디이소시아네이트 (i)의 NCO 기와 성분 (ii) 및 (iii)의 히드록실 기 사이의 반응을 가속하는, 적합한 촉매 (iv)는 3급 아민, 예컨대, 예를 들어, 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올, 디아자비시클로(2.2.2)옥탄 ("DABCO") 및 유사 3급 아민, 뿐만 아니라 특히 유기 금속 화합물, 예컨대 티탄산 에스테르, 철 화합물, 예컨대, 예를 들어, 철(III) 아세틸아세토네이트, 주석 화합물, 예를 들어 주석 디아세테이트, 주석 디옥토에이트, 주석 디라우레이트 또는 지방족 카르복실산의 디알킬주석 염, 예컨대 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트 등이며, 이들은 그 자체가 공지되어 있다. 촉매는 통상적으로 성분 (ii)의 100 중량부당 0.0001 내지 0.1 중량부의 양으로 사용된다.

- [0131] 촉매 (iv) 이외에도, 보조제 및/또는 첨가제 (v)가 성분 (i) 내지 (iii)에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 발포제, 블로킹방지제, 표면-활성 물질, 충전제, 예를 들어 나노입자를 기재로 하는 충전제, 특히  $\text{CaCO}_3$ 을 기재로 하는 충전제, 게다가, 핵형성제, 슬립제, 염료 및 안료, 산화방지제, 예를 들어 가수분해, 광, 열 또는 변색에 대한 것, 무기 및/또는 유기 충전제, 강화제 및 가소제, 또는 금속 탈활성화제가 언급될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 성분 (v)는 또한 가수분해 안정화제, 예컨대, 예를 들어, 종합체성 및 저분자량 카르보디이미드를 포함한다. 연질 폴리우레탄은 바람직하게는 트리아졸 및/또는 트리아졸 유도체 및 산화방지제를, 관련 연질 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 5 중량%의 양으로 포함한다. 보호하고자 하는 플라스틱에서 바람직하지 않은 산화 과정을 방해하거나 또는 방지하는 물질이 일반적으로 산화방지제로서 적합하다. 일반적으로, 산화방지제는 상업적으로 입수 가능하다. 산화방지제의 예는 입체 장애 폐놀, 방향족 아민, 티오상승작용제, 3가 인의 유기인 화합물 및 장애 아민 광 안정화제이다. 입체 장애 폐놀의 예는 문헌 [Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munich, 2001] ([1])의 pp. 98-107 및 p. 116-p. 121에서 확인된다. 방향족 아민의 예는 문헌 [1]의 pp. 107-108에서 확인된다. 티오상승작용제의 예는 문헌 [1]의 pp. 104-105 및 pp. 112-113에 제공되어 있다. 포스파이트의 예는 문헌 [1]의 pp. 109-112에서 확인된다. 장애 아민 광 안정화제의 예는 문헌 [1]의 pp. 123-136에 제공되어 있다. 바람직하게는 폐놀계 산화방지제가 산화방지제 혼합물에 사용하기에 적합하다. 바람직한 실시양태에서, 산화방지제, 특히 폐놀계 산화방지제는 350 g/mol 초과, 특히 바람직하게는 700 g/mol 초과의 몰 질량을 나타내며, 최대 10,000 g/mol 이하, 바람직하게는 최대 3000 g/mol 이하의 최대 몰 질량 ( $M_w$ )을 갖는다. 더욱이, 이들은 바람직하게는 최대 180°C의 용점을 갖는다. 게다가, 무정형 또는 액체인 산화방지제가 바람직하게 사용된다. 마찬가지로, 2종 이상의 산화방지제의 혼합물도 또한 성분 (v)로서 사용될 수 있다.
- [0132] 언급된 성분 (i), (ii) 및 (iii), 및 임의적으로 (iv) 및 (v) 이외에도, 통상적으로 31 내지 3000 g/mol의 분자량을 갖는 쇄 조절제 (쇠 종결제)가 또한 사용될 수 있다. 이러한 쇄 조절제는 이소시아네이트와 반응하는 단지 1개의 관능기를 나타내는 화합물, 예컨대, 예를 들어, 일관능성 알콜, 일관능성 아민 및/또는 일관능성 폴리올이다. 특히 연질 폴리우레탄의 경우에는, 유동 거동이 이러한 쇄 조절제를 통해 선택적으로 조정될 수 있다. 쇄 조절제는 성분 (ii)의 100 중량부를 기준으로 하여 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부의 양으로 일반적으로 사용될 수 있으며, 성분 (iii)의 정의 범주에 들어간다.
- [0133] 언급된 성분 (i), (ii) 및 (iii), 및 임의적으로 (iv) 및 (v) 이외에도, 이소시아네이트와 반응하는 2개 이상의 기를 갖는 가교제, 예를 들어 히드라진 수화물이 또한 합성 반응 말기에 사용될 수 있다.
- [0134] 성분 (ii) 및 (iii)은 폴리우레탄 (PU)의 경도를 조정하기 위해 상대적으로 넓은 몰비에서 선택될 수 있다. 10:1 내지 1:10, 특히 1:1 내지 1:4의 사용될 성분 (ii) 대 총 쇄 연장제 (iii)의 몰비가 유용한 것으로 입증된 바 있으며, 연질 폴리우레탄의 경도는 (iii)의 함량이 증가할수록 증가한다. 폴리우레탄 (PU)의 제조를 위한 반응은 0.8 내지 1.4:1의 지수, 바람직하게는 0.9 내지 1.2:1의 지수, 특히 바람직하게는 1.05 내지 1.2:1의 지수로 수행될 수 있다. 지수는 성분 (ii) 및 임의적으로 (iii) 및 임의적으로 쇄 종결제로서 이소시아네이트와 반응하는 일관능성 성분, 예컨대, 예를 들어, 모노알콜의 이소시아네이트와 반응하는 기, 즉 활성 수소에 대한, 반응에 사용된 성분 (i)의 총 이소시아네이트 기의 비에 의해 정의된다.
- [0135] 폴리우레탄 (PU)의 제조는, 그 자체가 공지된 방법에 따라, 연속적으로, 예를 들어 원-샷 또는 예비중합체 방법에 따라, 또는 그 자체가 공지된 예비중합체 작업에 따라 회분식으로 수행될 수 있다. 이들 방법에서, 반응될 성분 (i), (ii), (iii) 및 임의적으로 (iv) 및/또는 (v)는 연속적으로 또는 동시에 서로와 혼합될 수 있으며, 즉시 반응이 시작된다.
- [0136] 폴리우레탄 (PU)는 그 자체가 공지된 방법에 따라, 예를 들어 폴리우레탄 (PU)를 아세톤 중에 용해시키거나 또는 폴리우레탄을 아세톤 중의 용액으로서 제조하고, 물을 첨가하고, 이어서 아세톤을, 예를 들어 증류에 의해 제거함으로써 물 중에 분산될 수 있다. 대안적 양태에서, 폴리우레탄 (PU)는 N-메틸피롤리돈 또는 N-에틸피롤리돈 중의 용액으로서 제조되고, 물이 첨가되고, N-메틸피롤리돈 또는 N-에틸피롤리돈이 제거된다.
- [0137] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명에 따른 수성 분산액은 2종의 상이한 폴리우레탄으로서, 폴리우레탄 (PU1) 및 폴리우레탄 (PU2)를 포함하며, 이 중 폴리우레탄 (PU1)은 상기 기재된 바와 같이 폴리우레탄 (PU)로서 구성된 "연질" 폴리우레탄이고, 적어도 1종의 경질 폴리우레탄 (PU2)가 존재한다.
- [0138] 경질 폴리우레탄 (PU2)는 원칙적으로 연질 폴리우레탄 (PU1)과 유사하게 제조될 수 있지만; 본 발명과 관련하여 이소시아네이트와 반응하는 화합물 (ii-2) 또는 쉽게 화합물 (ii-2)라고도 기재되는, 이소시아네이트와 반응하

는 다른 화합물 (ii) 또는 이소시아네이트와 반응하는 화합물의 다른 혼합물 (ii)가 선택된다.

[0139] 화합물 (ii-2)의 예는 특히, 서로와의 혼합물로 또는 폴리에틸렌 글리콜과의 혼합물로, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 네오펜틸 글리콜이다.

[0140] 본 발명의 대안적 양태에서, 디이소시아네이트의 혼합물, 예를 들어 HDI 및 IPDI의 혼합물이 이 경우에 디이소시아네이트 (i) 및 폴리우레탄 (PU2)로서 선택되며, 연질 폴리우레탄 (PU1)의 제조보다 경질 폴리우레탄 (PU2)의 제조를 위해 더 큰 비율의 IPDI가 선택된다.

[0141] 본 발명의 한 실시양태에서, 폴리우레탄 (PU2)는 60 초과 내지 최대 100 범위의 쇼어 A 경도를 나타내며, 쇼어 A 경도는 DIN 53505에 따라 3 s 후에 결정되었다.

[0142] 본 발명의 한 실시양태에서, 폴리우레탄 (PU)는 레이저 광 산란에 의해 결정된, 100 내지 300 nm, 바람직하게는 120 내지 150 nm 범위의 평균 입자 직경을 나타낸다. 본 발명의 한 실시양태에서, 연질 폴리우레탄 (PU1)은 레이저 광 산란에 의해 결정된, 100 내지 300 nm, 바람직하게는 120 내지 150 nm 범위의 평균 입자 직경을 나타낸다. 본 발명의 한 실시양태에서, 폴리우레탄 (PU2)는 레이저 광 산란에 의해 결정된, 100 내지 300 nm, 바람직하게는 120 내지 150 nm 범위의 평균 입자 직경을 나타낸다.

[0143] 중합체 층 (C)는 바람직하게는 폴리우레탄 층, PVC 층, 에폭시 수지의 층, 폴리아크릴레이트 층 또는 폴리부타디엔 층, 특히 바람직하게는 폴리우레탄 층이다.

[0144] 본 발명의 한 실시양태에서, 중합체 층 (C)는 15 내지 300  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 20 내지 150  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 25 내지 80  $\mu\text{m}$  범위의 평균 두께를 나타낸다.

[0145] 본 발명의 한 실시양태에서, 중합체 층 (C)는, 평균적으로, 100  $\text{cm}^2$ 당 적어도 100개, 바람직하게는 적어도 250 개, 특히 바람직하게는 적어도 1000개의 모세관을 나타낸다. 본 발명의 한 실시양태에서, 모세관은 0.005 내지 0.05 mm, 바람직하게는 0.009 내지 0.03 mm 범위의 평균 직경을 나타낸다. 본 발명의 한 실시양태에서, 모세관은 중합체 층 (C)에 걸쳐 균등하게 분포된다. 그러나, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 모세관은 중합체 층 (C)에 걸쳐 균등하지 않게 분포된다. 본 발명의 한 실시양태에서, 모세관은 본질적으로 곡선형이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 모세관은 본질적으로 선형 전개를 나타낸다. 모세관은 천공을 필요로 하지 않으면서, 중합체 층 (C)에 공기 및 수증기에 대한 투과성을 부여한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 중합체 층 (C)의 수증기에 대한 투과성은 DIN 53333에 따라 측정된, 1.5  $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$  초과일 수 있다. 따라서 이로 인해, 예를 들어, 활성 화합물을 포함하는 액체가 중합체 층 (C)를 통해 이동할 수 있게 된다. 본 발명의 한 실시양태에서, 중합체 층 (C)는, 모세관 이외에도, 심지어 세공을 나타내며, 이는 중합체 층 (C)의 층 두께에 걸쳐 연장되지 않는다.

[0146] 한 실시양태에서, 폴리우레탄 층 (C)는 패턴을 나타낸다. 패턴은 임의의 패턴일 수 있으며, 예를 들어 가죽 또는 목재 표면의 패턴을 재현할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 패턴은 누버크 가죽을 재현할 수 있다.

[0147] 본 발명의 한 실시양태에서, 폴리우레탄 층 (C)는 벨벳같은 외관을 나타낸다. 본 발명의 한 실시양태에서, 패턴은, 예를 들어 20 내지 500  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 30 내지 200  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 60 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 길이를 갖는 짧은 텔모양 피쳐의 벨벳 표면에 상응할 수 있다. 짧은 텔모양 피쳐는, 예를 들어, 원형 직경을 나타낼 수 있다. 본 발명의 특정한 실시양태에서, 짧은 텔모양 피쳐는 원추형 형상을 갖는다.

[0148] 본 발명의 한 실시양태에서, 폴리우레탄 층 (C)는, 서로로부터 50 내지 350  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 100 내지 250  $\mu\text{m}$ 의 평균 거리로 배열된 짧은 텔모양 피쳐를 나타낸다. 폴리우레탄 층 (C)가 짧은 텔모양 피쳐를 나타내는 경우에, 평균 두께와 관련된 언급은 짧은 텔모양 피쳐를 갖지 않는 폴리우레탄 층 (C)에 대한 것이다.

[0149] 다른 실시양태에서, 중합체 층 (C)는 텍스트, 로고 또는 그림을 나타낸다. 한 실시양태에서, 중합체 층 (C)는, WO 2012/072740에 기재된 바와 같이 복잡한 그림을 나타낸다.

[0150] 바람직한 실시양태에서, 중합체 층 (C)는 적어도 1종의 가교제 C를 포함하는 수성 중합체 분산액, 바람직하게는 폴리우레탄 분산액으로부터 형성된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 연결 층 (B) 및/또는 중합체 층 (C)의 제조를 위한 수성 중합체/폴리우레탄 분산액은 0.1 내지 5 중량%의 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트를 포함한다.

[0151] 바람직한 가교제 C는, 예를 들어, 폴리이소시아네이트, 특히 지방족 폴리이소시아네이트, 예컨대, 예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 이소포론 디이소시아네이트를 기재로 하는 이소시아누레이트, 뷰렛, 알로

파네이트 또는 우레트디온이다. 바람직하게는, 이들은 블로킹된 폴리이소시아네이트가 아니라, 유리 이소시아네이트 기를 갖는 폴리이소시아네이트이다. 특히 바람직하게는, 가교제 C는 블로킹제로 블로킹된 이소시아네이트 기를 전혀 포함하지 않는다. 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 친수성 기를 포함하며, 이를 통해 폴리이소시아네이트는 수성 시스템 중에 보다 용이하게 분산가능하다. 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 음이온성 이거나 또는 적어도 부분적으로 에틸렌 옥시드로부터 형성된 적어도 폴리에테르 기인 친수성 기를 포함한다.

[0152] 특히 바람직한 실시양태에서, 적합한 가교제 C는 수성 중합체/폴리우레탄 분산액에, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 1 내지 80 중량% 용액으로서, 바람직하게는 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 30 내지 75 중량% 용액으로서 첨가된다.

[0153] 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리이소시아네이트 가교제 C는 수성 중합체/폴리우레탄 분산액에, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 30 내지 75 중량% 용액으로서 첨가된다.

[0154] 일반적으로, 적합한 가교제 C는 수성 분산액의 가공 전, 즉 수성 분산액의 금형 또는 백킹 재료 (A)로의 적용 전 1분 내지 10시간에 수성 분산액에 첨가된다.

[0155] 본 발명에 따른 방법은 통상적으로, 중합체 층 (C)가 금형을 사용하여 형성되고 (스테이지 (a)), 임의적으로 적어도 1종의 유기 접착제가 백킹 재료 (A) 및/또는 중합체 층 (C)에 전면에 걸쳐 또는 부분적으로 적용되고 (스테이지 (b)), 이어서 중합체 층 (C)가 백킹 재료 (A)에 접, 줄 또는 2차원 방식으로 접합되도록 (스테이지 (c)) 수행되며, 중합체 층 (C) 및/또는 임의적으로 적어도 1개의 연결 층 (B)는 적어도 1종의 가교제 C, 및 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트로부터 선택된 0.1 내지 5 중량%의 적어도 1종의 용매를 포함하는 수성 중합체 분산액으로부터 제조된다.

[0156] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법은, 중합체 층 (C)가 금형을 사용하여 형성되고 (스테이지 (a)), 임의적으로 적어도 1종의 유기 접착제가 백킹 재료 (A) 및/또는 중합체 층 (C)에 전면에 걸쳐 또는 부분적으로 적용되고 (스테이지 (b)), 이어서 중합체 층 (C)가 백킹 재료 (A)에 접, 줄 또는 2차원 방식으로 접합되도록 (스테이지 (c)) 수행되며, 중합체 층 (C) 및/또는 임의적으로 적어도 1개의 연결 층 (B)는 적어도 1종의 가교제 C, 및 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트로부터 선택된 0.1 내지 5 중량%의 적어도 1종의 용매를 포함하는 수성 중합체 분산액으로부터 제조되고, 가교제 C 및 또한 사용된 다른 성분은 블로킹제로 블로킹된 이소시아네이트 기를 전혀 포함하지 않는다.

[0157] 금형은 바람직하게는 실리콘 금형이다. 본 발명과 관련하여 실리콘 금형은, 문자당 적어도 1개, 바람직하게는 적어도 3개의  $0-Si(R^1R^2)-0-$  기를 나타내는 적어도 1종의 결합제가 그의 제조에 사용된 금형을 의미하는 것으로 이해된다. 이와 관련하여,  $R^1$  및  $-$  존재하는 경우에  $-R^2$ 는 상이하거나 또는 바람직하게는 동일하며, 유기 기 및 바람직하게는  $C_1-C_6$ -알킬, 특히 메틸로부터 선택된다.

[0158] 본 발명의 한 실시양태에서, 실리콘 금형은 레이저 조각을 사용하여 구조화된 실리콘 금형이다.

[0159] 스테이지 (a)는 다음과 같이 수행될 수 있다.

[0160] 수성 중합체 분산액이 예열된 금형에 적용되고, 물이 증발되도록 한다.

[0161] 수성 중합체 분산액의 금형으로의 적용은 그 자체가 공지된 방법에 따라, 특히 예를 들어 스프레이건을 사용한 분무에 의해 수행될 수 있다.

[0162] 금형은, 또한 구조화로서 공지된 패턴을 나타내며, 이는, 예를 들어, 레이저 조각에 의해 또는 성형에 의해 생성된다.

[0163] 레이저 조각을 사용하여 금형을 구조화하는 것이 바람직한 경우에, 레이저 조각 전에, 레이저-조각가능한 층을 가열에 의해 (열화학적으로), UV 광 조사에 의해 (광화학적으로), 또는 고에너지 방사선 조사에 의해 (화학선에 의해), 또는 그의 임의의 조합에 의해 강화하는 것이 바람직하다.

[0164] 후속적으로, 레이저-조각가능한 층 또는 층 복합체는, 예를 들어 플라스틱, 유리 섬유-강화된 플라스틱, 금속 또는 발포체로 만들어진 원통형 (임시) 백킹에, 예를 들어 접착 테이프, 음압, 클램핑 장치 또는 자기력을 사용하여 적용되고, 상기 기재된 바와 같이 조각된다. 대안적으로, 평면 층 또는 층 복합체가 또한 상기 기재된 바와 같이 조각될 수도 있다. 임의적으로, 레이저 조각 작업 동안에, 레이저-조각가능한 층은 조각 잔류물을 제거하기 위해 회전식 원통형 세정기 또는 연속 세정기를 사용하여 세정제로 세정된다.

- [0165] 기재된 방식으로, 금형은 음각 금형으로서 또는 양각 금형으로서 제조될 수 있다.
- [0166] 제1 대안적 양태에서, 금형은 음각 구조를 나타내어, 필름 (A)에 접합될 수 있는 코팅이 액체 플라스틱 재료의 금형 표면으로의 적용 및 중합체의 후속 응고에 의해 직접적으로 수득될 수 있다.
- [0167] 제2 대안적 양태에서, 금형은 양각 구조를 나타내어, 레이저-구조화된 양각 금형으로부터 음각 금형이 성형에 의해 먼저 제조된다. 편평한 백킹에 접합될 수 있는 코팅은 이러한 음각 금형으로부터 후속적으로, 액체 플라스틱 재료의 음각 금형의 표면으로의 적용 및 플라스틱 재료의 후속 응고에 의해 수득될 수 있다.
- [0168] 바람직하게는, 10 내지 500  $\mu\text{m}$  범위의 치수를 갖는 구조 요소가 금형에 조각된다. 구조 요소는 볼록부 또는 오목부로서 형성될 수 있다. 구조 요소는 바람직하게는 단순한 기하학적 형상을 가지며, 예를 들어, 원형, 타원형, 정사각형, 마름모꼴, 삼각형 및 성상형이다. 구조 요소는 규칙적 또는 불규칙적 스크린을 형성할 수 있다. 그 예로는 전형적 도트 스크린 또는 스토캐스틱 스크린, 예를 들어 주파수-변조 스크린이 있다.
- [0169] 본 발명의 한 실시양태에서, 레이저를 사용한 금형의 구조화에서 금형에 웨일이 도입되며, 이들 웨일은 50 내지 250  $\mu\text{m}$  범위의 평균 깊이 및 50 내지 250  $\mu\text{m}$  범위의 중심 간격을 나타낸다.
- [0170] 예를 들어, 금형은 금형의 표면 상에서 10 내지 500  $\mu\text{m}$  범위의 직경을 나타내는 "웨일" (오목부)이 나타나도록 조각될 수 있다. 금형의 표면 상에서 직경은 바람직하게는 20 내지 250  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 30 내지 150  $\mu\text{m}$ 이다. 웨일의 간격은, 예를 들어, 10 내지 500  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 20 내지 200  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 최대 80  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0171] 본 발명의 한 실시양태에서, 금형은 바람직하게는, 거친 표면 구조와 더불어, 또한 미세 표면 구조도 나타낸다. 거친 구조 및 미세 구조는 둘 다 레이저 조각에 의해 생성될 수 있다. 미세 구조는, 예를 들어, 1 내지 30  $\mu\text{m}$  범위의 거칠기 진폭 및 0.5 내지 30  $\mu\text{m}$ 의 거칠기 주파수를 갖는 미세거칠기일 수 있다. 미세거칠기의 치수는 바람직하게는 1 내지 20  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 2 내지 15  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 3 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0172] IR 레이저가 특히 레이저 조각에 적합하다. 그러나, 레이저가 만족스러운 강도를 나타내는 한, 보다 짧은 파장을 갖는 레이저를 사용하는 것도 또한 가능하다. 예를 들어, 주파수-배가 (532 nm) 또는 주파수-3배가 (355 nm) Nd-YAG 레이저, 또는 또한 액시머 레이저 (예를 들어 248 nm)가 사용될 수 있다. 예를 들어, 10640 nm의 파장을 갖는 CO<sub>2</sub> 레이저가 레이저 조각에 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 600 내지 2000 nm의 파장을 갖는 레이저가 사용된다. 예를 들어, Nd-YAG 레이저 (1064 nm), IR 다이오드 레이저 또는 고체-상태 레이저가 사용될 수 있다. Nd/YAG 레이저가 특히 바람직하다. 조각될 이미지 정보는 직접적으로 레이아웃 컴퓨터 시스템으로부터 레이저 장치로 전달된다. 레이저는 연속적으로 또는 펄스 모드로 작업될 수 있다.
- [0173] 대체로, 수득된 금형은 제조된 직후에 사용될 수 있다. 원하는 경우에, 수득된 금형은 또한 후속적으로 세정될 수도 있다. 헐거워져 있지만, 아마도 여전히 표면으로부터 완전히 제거되지는 않은 총 구성성분이 이러한 세정 스테이지에 의해 제거된다. 대체로, 물, 물/계면활성제, 알콜, 또는 바람직하게는 저-팽윤성인 불활성 유기 세정제를 사용한 단순한 처리로 충분하다.
- [0174] 추가의 스테이지에서, 중합체의 수성 제제가 금형에 적용된다. 적용은 바람직하게는 분무에 의해 수행될 수 있다. 중합체의 제제가 적용되는 경우에, 금형은 예를 들어 적어도 80°C, 바람직하게는 적어도 90°C의 온도로 가열되어야 한다. 중합체의 수성 제제로부터 물이 증발하여, 응고하는 중합체 층에 모세관이 형성된다.
- [0175] 중합체 분산액과 관련하여, 수성은 분산액을 기준으로 하여 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만의 유기 용매 외에는, 물을 포함한다는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 특히 바람직하게는, 휘발성 유기 용매가 검출될 수 없다. 본 발명과 관련하여, 휘발성 유기 용매는 표준 압력에서 200°C 이하의 비점을 나타내는 유기 용매를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0176] 본 발명의 한 실시양태에서, 수성 중합체 분산액은 안료, 광택제거제, 광 안정화제, 난연제, 산화방지제, 대전 방지제, 방오제, 마찰음방지제, 증점제, 특히 폴리우레탄을 기재로 하는 증점제 및 중공 마이크로구체로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 포함한다.
- [0177] 본 발명의 한 실시양태에서, 수성 중합체 분산액은 총 20 중량% 이하의 첨가제를 포함한다.
- [0178] 수성 중합체 분산액은 추가적으로 1종 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다. 적합한 유기 용매는, 예를 들어, 알콜, 예전대 에탄올 또는 이소프로판을 및 특히 글리콜, 디글리콜, 트리글리콜 또는 테트라글리콜 및 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콜로 디알콕실화되거나 또는 바람직하게는 모노알콕실화된 글리콜, 디글리콜, 트리글리콜 또는 테트라글리콜이

다. 적합한 유기 용매의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-디메톡시에탄, 메틸 트리에틸렌 글리콜 ("메틸 트리글리콜") 및 트리에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르 ("부틸 트리글리콜")이다.

[0179] 본 발명의 한 실시양태에서, 수성 중합체, 특히 폴리우레탄 분산액은 프로필렌 카르보네이트를 전혀 포함하지 않는다.

[0180] 바람직한 실시양태에서, 중합체 층 (C)는 적어도 1종의 가교제 C를 포함하는 수성 중합체 분산액, 바람직하게는 폴리우레탄 분산액으로부터 형성된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 연결 층 (B) 및/또는 중합체 층 (C)의 제조를 위한 수성 중합체/폴리우레탄 분산액은 0.1 내지 5 중량%의 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트를 포함한다.

[0181] 바람직한 가교제 C는, 예를 들어, 폴리이소시아네이트, 특히 지방족 폴리이소시아네이트, 예컨대, 예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 이소포론 디이소시아네이트를 기재로 하는 이소시아누레이트, 뷰렛, 알로파네이트 또는 우레트디온이다. 바람직하게는, 이들은 블로킹된 폴리이소시아네이트가 아니라, 유리 이소시아네이트 기를 갖는 폴리이소시아네이트이다. 특히 바람직하게는, 가교제 C는 블로킹제로 블로킹된 이소시아네이트 기를 전혀 포함하지 않는다.

[0182] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 친수성 기를 포함하며, 이를 통해 폴리이소시아네이트는 수성 시스템 중에 보다 용이하게 분산가능하다.

[0183] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 음이온성이거나 또는 적어도 부분적으로 에틸렌 옥시드로부터 형성된 적어도 폴리에테르 기인 친수성 기를 포함한다.

[0184] 특히 바람직한 실시양태에서, 적합한 가교제 C는 수성 중합체/폴리우레탄 분산액에, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 1 내지 80 중량% 용액으로서, 바람직하게는 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 30 내지 75 중량% 용액으로서 첨가된다.

[0185] 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리이소시아네이트 가교제 C는 수성 중합체/폴리우레탄 분산액에, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 30 내지 75 중량% 용액으로서 첨가된다.

[0186] 일반적으로, 적합한 가교제 C는 수성 분산액의 가공 전, 즉 수성 분산액의 금형 또는 백킹 재료 (A)로의 적용 전 1분 내지 10시간에 수성 분산액에 첨가된다.

[0187] 수성 중합체 분산액, 특히 폴리우레탄 분산액에 대한 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 가교제 C의 첨가가, 재료의 제조에서 경화제가 다른 용매 중에 첨가된 재료와 비교하여, 다층 복합 재료의 광학, 촉각 및 특히 노화 특성을 개선시킨다는 것은 놀라운 결과 중 하나이다.

[0188] 중합체 층 (C)의 경화 후에, 이는 금형으로부터, 예를 들어 박리에 의해 분리되고, 본 발명에 따른 다층 복합 시스템에서의 중합체 층 (C)를 형성하는 중합체 필름이 수득된다.

[0189] 본 발명의 한 실시양태에서, 금형은 또한 보호 층으로서 작용하는 것이 가능할 수 있으며, 이는 실제 다층 복합 시스템의 제조 후가 되어서야 제거될 수 있다.

[0190] 스테이지 (b)는 하기와 같이 수행될 수 있다.

[0191] 적어도 1종의 유기 접착제의 수성 분산액이 중합체 필름 (C) 및/또는 백킹 (A)에 적용되고, 물이 완전히 또는 부분적으로, 바람직하게는 완전히 증발되도록 한다. 적어도 1종의 유기 접착제의 수성 분산액은 일반적으로 중합체 분산액, 바람직하게는 폴리우레탄 분산액이다.

[0192] 수성 접착제 분산액의 금형으로의 적용은 그 자체가 공지된 방법에 따라, 특히 예를 들어 스프레이건을 사용한 경우, 나이프 코팅 또는 페인팅에 의해 수행될 수 있다.

[0193] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 1종의 유기 접착제의 수성 분산액은 안료, 광택제거제, 광 안정화제, 난연제, 산화방지제, 대전방지제, 방오제, 마찰음방지제, 중점제, 특히 폴리우레탄을 기재로 하는 중점제 및 중공 마이크로구체로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 포함한다.

[0194] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 1종의 유기 접착제의 수성 분산액은 총 20 중량% 이하의 첨가제를 포함한다.

[0195] 적어도 1종의 유기 접착제의 수성 분산액은 추가적으로 1종 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다. 적합한 유기

용매는, 예를 들어, 알콜, 예컨대 에탄올 또는 이소프로판올 및 특히 글리콜, 디글리콜, 트리글리콜 또는 테트라글리콜 및  $C_1-C_4$ -알콜로 디알콕실화되거나 또는 바람직하게는 모노알콕실화된 글리콜, 디글리콜, 트리글리콜 또는 테트라글리콜이다. 적합한 유기 용매의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-디메톡시에탄, 메틸 트리에틸렌 글리콜 ("메틸 트리글리콜") 및 트리에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르 ("부틸 트리글리콜")이다.

[0196] 본 발명의 한 실시양태에서, 수성 중합체, 특히 폴리우레탄 분산액은 프로필렌 카르보네이트를 전혀 포함하지 않는다.

[0197] 바람직한 실시양태에서, 적어도 1개의 연결 층 (B)는 적어도 1종의 가교제 C를 포함하는 수성 접착제 분산액, 일반적으로 중합체 분산액, 바람직하게는 폴리우레탄 분산액으로부터 형성된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 적어도 1개의 연결 층 (B)의 제조를 위한 수성 중합체/폴리우레탄 분산액은 0.1 내지 5 중량%의 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트를 포함한다.

[0198] 바람직한 가교제 C는, 예를 들어, 폴리이소시아네이트, 특히 지방족 폴리이소시아네이트, 예컨대, 예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 이소포론 디이소시아네이트를 기재로 하는 이소시아누레이트, 뷰렛, 알로파네이트 또는 우레트디온이다. 바람직하게는, 이들은 블로킹된 폴리이소시아네이트가 아니라, 유리 이소시아네이트 기를 갖는 폴리이소시아네이트이다. 특히 바람직하게는, 가교제 C는 블로킹제로 블로킹된 이소시아네이트 기를 전혀 포함하지 않는다.

[0199] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 친수성 기를 포함하며, 이를 통해 폴리이소시아네이트는 수성 시스템 중에 보다 용이하게 분산가능하다.

[0200] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 음이온성이거나 또는 적어도 부분적으로 에틸렌 옥시드로부터 형성된 적어도 폴리에테르 기인 친수성 기를 포함한다.

[0201] 특히 바람직한 실시양태에서, 적합한 가교제 C는 적어도 1개의 연결 층 (B)의 제조를 위한 수성 중합체/폴리우레탄 분산액에, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 1 내지 80 중량% 용액으로서, 바람직하게는 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 30 내지 75 중량% 용액으로서 첨가된다.

[0202] 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리이소시아네이트 가교제 C는 적어도 1개의 연결 층 (B)의 제조를 위한 수성 중합체/폴리우레탄 분산액에, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 30 내지 75 중량% 용액으로서 첨가된다.

[0203] 일반적으로, 적합한 가교제 C는 수성 분산액의 가공 전, 즉 수성 분산액의 금형 또는 백킹 재료 (A)로의 적용 전 1분 내지 10시간에 수성 분산액에 첨가된다.

[0204] 수성 중합체 분산액, 특히 폴리우레탄 분산액에 대한 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및/또는 1,2-프로판디올 디아세테이트 중의 가교제 C의 첨가가, 재료의 제조에서 경화제가 다른 용매 중에 첨가된 재료와 비교하여, 다층 복합 재료의 광학, 촉각 및 특히 노화 특성을 개선시킨다는 것은 놀라운 결과 중 하나이다.

[0205] 본 발명에 따른 제조 방법의 추가의 작업에서, 유기 접착제는 바람직하게는 중합체/폴리우레탄 필름 (C) 및/또는 백킹 (A)에, 사실상 전면에 걸쳐 또는 전면이 아닌, 예를 들어 점 또는 줄의 형태로 적용된다. 본 발명의 대안적 양태에서, 바람직하게는 유기 접착제는 중합체 필름 (C)에 적용되고, 바람직하게는 유기 접착제는 백킹 (A)에 적용되며, 이를 두 접착제는, 예를 들어 1종 이상의 첨가제에 의해 또는 화학적으로 상이한, 바람직하게는 유기 접착제가 관련됨으로써 상이하다.

[0206] 후속적으로, 중합체 필름 (C) 및 백킹 (A)는, 사실상 접착제 층(들)이 중합체/폴리우레탄 필름 (C)와 텍스타일 (A) 사이에 놓이게 되도록 접합된다. 접착제 또는 접착제들은, 예를 들어 화학적으로, 화학 방사선을 통해 또는 노화를 통해 경화되어, 본 발명에 따른 다층 복합 재료가 수득된다.

[0207] 본 발명에 따른 다층 복합 시스템의 다른 구성성분에 대한 중합체 층 (C)의 접착을 개선시키기 위해, 예를 들어 캘린더를 사용하여 압축시키는 것이 가능하다. 적합한 접촉 압력은 1 내지 20 bar의 범위일 수 있다. 적합한 접촉 시간은 10 내지 200초의 범위일 수 있다. 적합한 접촉 온도는 80 내지 140°C의 범위일 수 있다.

[0208] 본 발명에 따른 방법에 따라 제조된 다층 복합 재료는 수용가능한 시각 및 촉각 특성을 나타내며, 놀랍게도 우수한 기계적 특성, 예컨대 마찰 견뢰도, 좌굴 강도, 영구적 접힘 거동, 염색 마모 거동, 분리력 및 내마모성을

제시한다. 특히, 이들은 우월한 노화 특성, 특히 고열광 노화 특성을 나타낸다.

[0209] 실시예

[0210] 실시예 1: 중합체 총 (C)를 위한 수성 중합체 제제 1의 제조

하기 성분을 함께 하기 언급된 순서로 실험실 교반기로 10분 동안 교반하였다 (표 1 참조):

[0212] 1. 55-60의 쇼어 A 경도를 갖는, 지방족 이소시아네이트 및 폴리에테르/폴리카르보네이트를 기재로 하는 수성 폴리우레탄 분산액 (총 고형물 함량: 35.5% w/w) 1000 g

[0213] 2. 수성 안료 분산액 (카본 블랙) (10.0% w/w) 30 g

[0214] 3. 가교제 50 g: 수분산성 다관능성 이소시아네이트 (헥사메틸렌 디이소시아네이트 폴리이소시아누레이트 기재, 용매 중의 올리고머 70% w/w).

[0215] 실시예 2: 연결 총 (B)를 위한 수성 중합체 제제 2의 제조

하기 성분을 함께 하기 언급된 순서로 실험실 교반기로 10분 동안 교반하였다:

[0217] 1. 폴리우레탄 및 또한 중합체성 아크릴산 에스테르/아크릴로니트릴을 기재로 하는 수성 중합체 분산액 (총: 40% w/w) 1000 g

[0218] 2. 수성 안료 분산액 (카본 블랙) (10.0% w/w) 30 g

[0219] 3. 가교제 40 g: 수분산성 다관능성 이소시아네이트 (헥사메틸렌 디이소시아네이트 폴리이소시아누레이트 기재, 용매 중의 올리고머 70% w/w).

[0220] 실시예 3: 복합 재료의 일반적 제조 절차

[0221] 스테이지 1: 중합체 총 (C)의 제조

[0222] 실시예 1로부터의 수성 중합체 제제 1을, 1.5 mm의 두께를 갖는 알루미늄 시트에 접착제 접합된, 예열되어 있는 (80-120°C) 구조화된 실리콘 금형 상에, 85-115 g/m<sup>2</sup>로, 균일하게 10초 이내에 분무하고 (에어리스 공정), 이어서 건조시켰다.

[0223] 스테이지 2: 중합체 총 (C) 상의 중합체 연결 총 (B)의 제조

[0224] 스테이지 1에서 중합체 총 (C)로 코팅되고 건조된 금형을 100°C까지 가열하고, 60초 이내에, 중합체 연결 총 B로 하기와 같이 코팅하였다.

[0225] 실시예 2로부터의 수성 중합체 제제 2를, 스테이지 1에서 예비코팅되고 예열된 (80-120°C) 실리콘 금형 상에, 85-115 g/m<sup>2</sup>로, 균일하게 10초 이내에 분무하고 (에어리스 공정), 이어서 5초 동안 건조시켰다. 이어서, 스테이지 1 및 2로부터의 건조된 중합체 총을, 60초 이내에, 백킹 재료와 조합하여 (하기 참조), 다층 복합 재료 (CM)를 제조하였다.

[0226] 스테이지 3: 백킹 재료 (A) + 중합체 연결 총 (B)를 갖는 다층 복합 재료의 제조

[0227] 한쪽 면에서 (폴리에스테르 면에서), 실시예 2로부터의 수성 중합체 제제 2로부터 제조되어 분무된 중합체 연결 총 B를 갖는 백킹 재료 (A) (발포체 라이닝을 갖는 직조 폴리에스테르)를 하기와 같이 제조하였다.

[0228] 실시예 2로부터의 수성 중합체 제제 2를, 건조 백킹 재료 (A) 상에, 60-85 g/m<sup>2</sup>로, 주위 온도에서 균일하게 10초 이내에 분무하고 (에어리스 공정), 이어서 5초 동안 건조시켰다. 중합체 연결 총을 갖는 건조된 백킹 재료 (A)를 스테이지 1 및 2에서 제조된 금형 상에 연결 총 면으로 직접 놓고, 가열하고 (80-110°C), 20초 동안 3 bar에서 성형하여, 다층 복합 재료를 제조하였다.

[0229] 다층 복합 재료를, 금형과 함께, < 40°C의 온도로 냉각시키고, 다층 복합 재료 (중합체 총 C, 중합체 연결 총 B 및 백킹 재료 A)를 금형으로부터 이형하였다.

[0230] 시험 변형법 CM1-CM2

[0231] 하기 다층 복합 재료 (CM1-CM2)를 실시예 3에 따라 제조하였다. 이와 관련하여, 모든 스테이지에서 헥사메틸렌 디이소시아네이트 폴리이소시아누레이트를 기재로 하는 동일한 폴리이소시아네이트가 가교제로서 사용되었지만,

상이한 용매, 즉 CM1의 경우에는 프로필렌 카르보네이트, CM2의 경우에는 (42:58의 중량비의 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 + 1,2-프로판디올 디아세테이트) 중에 사용하였다.

[0232] 표 1: 시험 CM1 내지 CM2에 사용된 재료

다층 복합 재료	다관능성 이소시아네이트
CM1	헥사메틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌 카르보네이트 중의 올리고머
CM2	헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 + 1,2-프로판디올 디아세테이트 42:58 중의 올리고머

[0233]

[0234] 복합 재료 CM1 및 CM2를 표 2에 언급된 시험에 적용하였다. 결과는 표 2에서 확인된다.

[0235] 표 2: CM1 및 CM2로부터의 복합 재료의 특성; 결과는, 달리 나타내지 않는 한, 등급 1 내지 5에 상응하며, 여기서 5 = 손상/변화 없음; 1 = 극심한 손상임

생성물	CM1	CM2
축각 0 값	5	5
3회 노출 후의 축각 (DIN 53360)	2-3	4
영구적 접힘 거동 100,000 x (DIN 53351)	4-5	4-5
3회 노출 후의 손상 및 30,000 x 영구적 접힘 거동 (DIN 53351)	3	4
코팅의 분리력 [N/cm] 종방향/횡방향 (DIN 53357)	13.8 / 15.0	14.4 / 13.9
마모 시험 마틴데일 20,000 x (12 kPa) (DIN EN ISO 12947-1) 샘플/직조물	4-5 / 4-5	4-5 / 4-5
마모 시험 마틴데일 50,000 x (12 kPa) (DIN EN ISO 12947-1)	4 / 4	4 / 4

[0236]