



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월08일
(11) 등록번호 10-1315244
(24) 등록일자 2013년09월30일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
C08J 9/22 (2006.01) *C08J 9/14* (2006.01)
C08G 18/82 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7031139(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2005년11월22일
 심사청구일자 2012년11월28일
- (85) 번역문제출일자 2012년11월28일
- (65) 공개번호 10-2013-0006519
- (43) 공개일자 2013년01월16일
- (62) 원출원 특허 10-2007-7012259
 원출원일자(국제) 2005년11월22일
 심사청구일자 2010년08월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/021412
- (87) 국제공개번호 WO 2006/059508
 국제공개일자 2006년06월08일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2004-348452 2004년12월01일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문현
 JP2001081227 A
 US4647596 A

전체 청구항 수 : 총 3 항

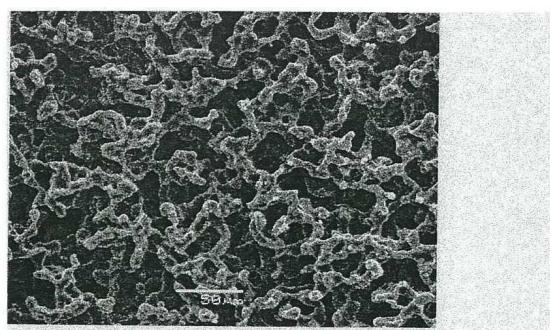
심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 연속기공탄성체의 제조방법

(57) 요 약

폴리우레탄으로 이루어지며, 3차원 망상의 기공구조를 가지고, 그 골격의 평균 굵기가 $20\mu\text{m}$ 이하이며 80%이상의 골격이 $2\sim20\mu\text{m}$ 범위의 굵기이고, 겉보기밀도가 $0.2\sim0.4\text{g/cm}^3$ 이며, 또한 HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하고, 물을 순식간에 흡수할 수 있는 연속기공탄성체, 및, 기공생성제를 성형체로부터 물추출하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 상기 연속기공탄성체의 제조방법, 그리고 상기 연속기공탄성체를 사용하여 얻어지는 물흡수롤러 및 스와브(swab)를 제공한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

폴리우레탄, 용제, 및 수용성이며 또한 용제와 분자화합물을 형성하는 기공생성제를 함유하는 조성물을 혼련해서 점토형상상용물로 하는 공정과, 해당 조성물을 탈포, 성형하는 공정과, 얻어진 성형물을 수중 또는 수용액 중에 투입하여 응고하는 공정과, 응고된 성형물로부터 상기 기공생성제를 물추출하여 제거한 후 건조시키는 공정을 갖고,

상기 기공생성제는 염화칼슘 또는 염화마그네슘인 것을 특징으로 하는 연속기공탄성체의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 조성물이, 추가로, HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 연속기공탄성체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 응고된 성형물로부터 상기 기공생성제를 물추출한 후, 이 성형물에 HLB값이 8이상인 계면활성제를 첨가하는 공정을 추가로 갖는 것을 특징으로 하는 연속기공탄성체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리우레탄으로 이루어진 연속기공탄성체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 연속기공탄성체를 사용한 물흡수롤러 및 스와브(swab)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리우레탄으로 이루어진 연속다공질체는 경량이며, 또한 액체를 흡수하고 액체를 저장하며 액/기체를 통과하고 소리를 흡수하며 고체를 선별하여 제거하고 충격을 흡수하는 등의 기능을 가지므로, 잉크롤, 침투인(浸透印), 븗펜, 필터, 화장용 스펀지 등에 사용되고 있다.

[0003] 폴리우레탄으로 이루어진 발포체는 주로 화학발포법 등에 의해 제조되었다. 그러나, 화학발포법으로는 화학반응 등으로 인해 발생하는 가스에 의해 기공이 생성되기 때문에, 소위 셀의 직경을 평균적으로 $200\mu\text{m}$ 이하로 하는 것은 불가능하여, 이 발포체로는 미세한 물방울을 효율적으로 빨아들일 수 없었다. 따라서, 기공생성제를 사용한 용출법에 의해 제조되는 연속다공질체가 제안되고 있다.

[0004] 예를 들면, 일본 특허공개 소52-32971호 공보(특허문현 1)에는 열가소성 폴리우레탄, 산에 녹을 수 있는 분말형태의 물질인 탄산칼슘, 계면활성제 또는 다가 알콜, 디메틸포름아미드 및 아세톤으로 이루어진 조성물을 혼련하여 130°C 로 열성형하고, 이 성형물을 염산수용액에 담가 물세척한 후 건조시켜 제조되는 다공성 성형물이 개시되어 있다. 이 방법에서는 기공생성제로서 탄산칼슘이 첨가되며, 성형물 중에 분산된 탄산칼슘을 산과 물로 추출하고 나서 물세척함으로써 기공이 생성된다. 그리고, 탄산칼슘을 물로 추출하기 쉽게 할 목적으로, 계면활성제가 첨가되어 있다.

[0005] 또한, 일본 특허공개 소58-189242호 공보(특허문현 2)에는 폴리우레탄을 디메틸포름아미드 등의 용제에 용해시키며, 이것에 폴리비닐알콜 등의 기공생성제를 배합한 조성물을 교반하고, 소정의 형틀 내에 충전하여 폴리우레탄의 비(非)용제 중에서 응고시킨 뒤, 대량의 물로 이 기공생성제를 용출시킴으로써 제조되는 고분자 다공질체가 개시되어 있다.

[0006] 근래, 폴리우레탄으로 이루어진 연속기공탄성체에는 인쇄기판, 리드 프레임 등과 같은 정밀제품의 제조에 있어서, 제품을 물세척한 후의 제품 표면에 부착된 물방울을 깨끗하고 균일하게 제거하는 물흡수롤러로서의 용도나,

정밀제품에 부착된 물을 빨아들이기 위한 스와브로서의 용도가 증가하고 있다. 이와 같은 용도로 사용되는 연속기공탄성체에는 순식간에 물을 흡수하는 성질이 요구된다. 또한, 물흡수롤러로서의 용도에서는 외력으로 압축함으로써 효율적으로 물을 배출하는 성질도 요구된다. 그러나, 상기의 연속기공탄성체에 의해서는 이와 같은 성질을 얻는 것이 곤란하여, 물흡수롤러나 스와브로서의 용도에는 부적합한 것이었다. 때문에, 순간적으로 물을 흡수하는 등의 뛰어난 성질을 갖는 연속기공탄성체의 개발이 요망되었다.

[0007] 또한, 이와 같은 연속기공탄성체는 일상생활용도나 공업용도에서 대량으로 사용되게 되어, 연속기공탄성체를 대량으로 저렴한 비용으로 안정적으로 제조하는 방법의 개발이 요구되고 있다. 그러나, 특허문헌 1에 기재된 상기 제조방법에서는 혼련물을 제조하는 공정에서 고온으로 가열하는 것이 필요하므로, 비용이 비싸지고 또한 소재의 열등화 원인이 되기도 한다. 또한, 유기용제로서 저비점용제를 사용하면 고온 하에서 인화(引火)의 가능성도 있다. 게다가 염산수용액을 사용하므로 사용 후의 폐액을 중화하는 것이 필요로 되는데, 이것도 비용을 올리는 원인이 된다.

[0008] 한편, 특허문헌 2의 방법에 따르면, 성형물의 두께가 예를 들어 20mm인 경우, 응고완료까지 1주간 가까이 걸리며, 또한 제조시에 고가의 다공재료로 이루어진 성형틀이 필요하게 된다. 특히, 대량생산을 위해서는 그 수가 대량으로 필요로 되며, 그 결과 제조비용이 비싸진다. 때문에, 이와 같은 종래 기술의 문제가 없는 연속기공탄성체 제조방법의 개발이 요망되고 있다.

[0009] [특허문헌 1] 일본 특허공개 소52-32971호 공보

[0010] [특허문헌 2] 일본 특허공개 소58-189242호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 이와 같은 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 폴리우레탄으로 이루어지며, 정밀제품 등에 부착된 물을 순식간에 흡수할 수 있는 연속기공탄성체, 그리고 이를 이용하여 얻을 수 있는 물흡수롤러 및 스와브를 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명은 또한 물을 순식간에 흡수할 수 있는 성질을 갖는 연속기공탄성체, 또는 이 성질을 부여하는 것이 가능한 연속기공탄성체를, 제조공정에서 재료를 가열하는 일 없이 산, 알콜 등의 극약을 사용하지 않으며 동시에 성형틀을 사용하지 않고 제조할 수 있는 연속기공탄성체의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은, 폴리우레탄, 용제, 및 수용성이며 또한 용제와 분자화합물을 형성하는 기공생성제를 주원료로서 함유하는 조성물을 혼련하는 공정, 해당 조성물을 탈포, 성형하는 공정, 얻어진 성형물을 응고하는 공정, 및 응고된 성형물로부터 상기 기공생성제를 물로 추출하여 제거한 후 건조시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 연속기공탄성체의 제조방법(청구항 1)을 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 상기 기공생성제가 염화칼슘인 것을 기술적 특징으로 한다.

[0014] 그리고 본 발명은 HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유시키는 방법으로서는 폴리우레탄, 용제 및 기공생성제를 주원료로서 함유하는 조성물에, 추가로 HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유시켜, 청구항 1 또는 청구항 2의 방법에서의 그 후의 공정을 수행하는 방법을 예로 들 수 있다. 청구항 3은 이 양태에 해당하는 연속기공탄성체의 제조방법이다.

[0015] 한편으론 HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유시키는 다른 방법으로서는, 본 발명은 상기 청구항 1 또는 청구항 2의 방법에서 기공생성제를 물추출한 후, 또는 추가로 건조시킨 후, 얻어진 성형물에 HLB값이 8이상인 계면활성제를 첨가하는 방법을 예로 들 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 연속기공탄성체의 제조방법에 따르면, 폴리우레탄으로 이루어지며, 골격의 평균 굵기가 $20\mu\text{m}$ 이하이고 골격의 80%이상이 $2\sim20\mu\text{m}$ 범위의 굵기인 3차원 망상의 기공구조를 가지며 겉보기밀도가 $0.2\sim0.4\text{g/cm}^3$ 인 연속기공탄성체로서, 원하는 형태를 갖는 것을, 공정 중에 고온으로 가열하는 일 없이, 산이나 알칼리 등의 약품을 사용하지 않고 고가의 다공재료를 사용한 성형금형을 준비할 필요가 없이 제조할 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 연속기공탄성체에, HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유시킴으로써, 상기의 뛰어난 특징을 갖는 본 발명의 연속기공탄성체를 얻을 수 있다.
- [0017] 본 발명의 연속기공탄성체를 사용하여 얻어진 본 발명의 물흡수롤러나 스와브는 물을 순식간에 흡수할 수 있는 것으로, 정밀 제품을 제조하는 공정에서 물세척한 후, 제품 표면에 부착된 물방울을 깨끗하고 균일하게 제거하는 용도나, 전자부품, 광학부품 등의 제조시 와이핑의 용도 등, 각종 액체 흡수 용도로 바람직하게 사용되는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 실시예 1에서 얻은 3차원 망상 연속다공체의 주사형 전자현미경 사진.
 도 2는 비교예 1에서 얻은 연속다공체의 주사형 전자현미경 사진.
 도 3은 비교예 2에서 얻은 연속다공체의 주사형 전자현미경 사진.
 도 4는 연속기공탄성체 튜브의 단면 및 보형성 평가에서의 a, b를 나타낸 모식도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명자는 예의 연구를 거듭한 결과, 3차원 망상의 기공구조를 가지고, 그 골격의 두께가 가늘고 균일하며, 겉보기밀도가 소정의 범위 내이고 HLB값이 높은 계면활성제를 함유하는 연속기공탄성체가 부착물을 순식간에 흡수할 수 있음을 발견하였다.
- [0020] 본 발명자는 또한, 수용성이며 용제와 분자화합물을 형성하는 기공생성제를 폴리우레탄과 함께 혼련하고 성형, 응고시킨 후, 성형물로부터 상기 기공생성제를 물로 추출하는 방법에 의해, 순식간에 물을 흡수하는 성질을 부여하는 것이 가능한 연속기공탄성체를, 재료를 가열하지 않고 산, 알칼리 등의 극약을 사용하지 않으며 또한 성형물을 사용하지 않고 제조할 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 이와 같이 하여 완성된 것이다.
- [0021] 본 발명은 먼저, 폴리우레탄으로 이루어지며, 그 골격의 평균 굵기가 $20\mu\text{m}$ 이하이고 골격의 80%이상이 $2\sim20\mu\text{m}$ 범위의 굵기인 3차원 망상의 기공구조를 가지며, 겉보기밀도가 $0.2\sim0.4\text{g/cm}^3$ 이고, 또한 HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 연속기공탄성체를 제공한다.
- [0022] 3차원 망상의 기공구조란, 도 1에 도시된 바와 같은 구조로서, 3차원 방향으로 연결하는 망이 폴리우레탄의 골격으로 이루어지며, 그 골격들 사이에 형성되는 기공이 서로 연속되어 있고, 망눈을 막는 막을 볼 수 없는 구조를 말한다. 본 발명의 연속기공탄성체는 그 골격의 평균 굵기가 $20\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 본 발명의 연속기공탄성체는 그 망상 구조를 구성하는 골격의 굵기가 거의 균등하다는 것을 특징으로 한다. 구체적으로는, 80%이상의 골격이 $2\sim20\mu\text{m}$ 범위의 굵기를 갖는다. 바람직하게는, 80%이상의 골격이 $6\sim15\mu\text{m}$ 범위의 굵기를 갖는다. 이와 같이 골격의 굵기가 거의 균등함으로 인해, 물을 흡수한 후의 연속기공탄성체를 외력으로 압출할 때에, 효율적으로 물을 배출하는 성질이 보다 뛰어난 것이 되어, 물흡수롤러로서의 용도에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 연속기공탄성체는 또한 그 겉보기밀도가 $0.2\sim0.4\text{g/cm}^3$ 인 것을 특징으로 한다. 여기서 겉보기밀도란 JIS K 7222에 기재된 방법에 따라 측정된 값을 말한다. 본 발명의 연속기공탄성체는 HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는데, 여기서 HLB값이란 계면활성제의 친수성과 소수성의 밸런스를 나타내는 공지의 지표로서, 오오키미치노리 외 편저, 동경화학 동인 발행의 화학사전, 제178페이지 등에 그 측정방법이 기재되어 있다. 예를 들면 계면활성제가 지방산 에스테르인 경우에는 다음과 같은 식에 따라 계산된다.

- [0025] $HLB = 20 \times (1-SV/NV)$
- [0026] 여기서, SV는 에스테르의 겸화값, NV는 지방산의 중화값이다.
- [0027] 본 발명의 연속기공탄성체는 물을 순식간에 연속기공탄성체 내에 흡수하는 뛰어난 효과를 발휘한다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재되어 있는 잔존수분량 측정방법의 측정값을 $1g/1000cm^2$ 이하로 하는 것이다. 또한, 계면활성제의 HLB값이 8보다도 작으면 이 효과를 얻는 것은 곤란하다.
- [0028] 계면활성제의 HLB값은 19이하인 것이 바람직하다. 이 HLB값이 19를 초과하면, 연속기공탄성체를 제조할 때의 응고과정과 물세척과정으로 계면활성제가 물추출되며, 연속기공탄성체 내에 잔류하는 계면활성제가 적어지고, 물흡수성능이 불충분해지는 경우가 있다.
- [0029] 계면활성제의 함유량은 고형분 30중량%의 용제계 폴리우레탄 100중량부에 대해 0.5~40부의 범위가 바람직하다. 0.5중량부보다 작으면 물을 순식간에 연속기공탄성체내에 흡수하는 성질이 불충분한 것이 된다. 또한, 함유량이 40중량부를 초과하면, 계면활성제의 연속기공탄성체로부터 외부로의 이행이 발생함과 아울러, 연속기공탄성체의 기계적 강도도 저하되는 경우가 있다.
- [0030] 계면활성제로서는 소르비탄 지방산에스테르, 우지(牛脂) 글리세리드에톡시레이트, 폴리글리세린 지방산에스테르 등의 다가 알콜의 부분적 지방산에스테르, 폴리에틸렌글리콜라우릴에테르, 폴리에틸렌글리콜스테아릴에테르 등의 지방 알콜의 에틸렌옥사이드부가물, 폴리옥시알킬렌에테르탈로에이트, 폴리옥시에틸렌글리콜올리에이트, 폴리에틸렌글리콘모노스테아레이트 등의 지방산의 에틸렌옥사이드부가물, 지방아미드 및 지방산 아미드의 에틸렌옥사이드부가물, 노닐페놀에톡시레이트, 옥틸페놀에톡시레이트 등의 알킬페놀의 에틸렌옥사이드부가물, 알킬나프톨의 에틸렌옥사이드부가물, 다가 알콜의 부분적 지방산에스테르의 에틸렌옥사이드부가물 등을 들 수 있다.
- [0031] 본 발명은, 또한 폴리우레탄, 용제, 및 수용성이며 또한 용제와 분자화합물을 형성하는 기공생성제를 주원료로서 함유하는 조성물을 혼련하는 공정, 해당 조성물을 탈포, 성형하는 공정, 얻어진 성형물을 응고하는 공정, 및 응고된 성형물로부터 상기 기공생성제를 물로 추출하여 제거한 후 건조시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 연속기공탄성체의 제조방법을 제공한다. 이 제조방법에 의해, 폴리우레탄으로 이루어지며, 골격의 평균 굵기가 $20\mu m$ 인 3차원 망상의 기공구조를 가지고, 겉보기밀도가 $0.2\sim0.4g/cm^3$ 인 연속기공탄성체를 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명자는 폴리우레탄, 용제, 및 수용성이며 또한 용제와 분자화합물을 형성하는 기공생성제를 주원료로서 함유하는 조성물을 혼련하면, 점토와 유사한 가소성과 보형성(保形性)을 갖는 성형에 적합한 혼련조성물이 얻어지는 것을 발견하였다. 이는 다른 기공생성제와 폴리우레탄을 혼련한 경우에는 볼 수 없는 특이적인 현상이다.
- [0033] 여기서 분자화합물이란 2종 이상의 안정된 분자가 일정 비율로 직접 결합하여 만들어지는 화합물로, 성분분자간의 결합은 느슨하고 성분분자의 원래의 구조나 성질은 그다지 변하지 않으며, 또한 비교적 용이한 원래의 성분으로 해리하는 것이다. 본 발명의 제조방법으로 사용되는 기공생성제는 용제 분자를 부가하여 분자화합물을 형성하는 것이다.
- [0034] 이 분자화합물을 형성하는 기공생성제를, 용제에 교반하면서 첨가해가면 일정량까지 용해되며, 그 양을 초과하면 그 때까지의 용액상태가 급격히 고체에 가까운 상태를 띠게 된다. 그리고, 이 고체에 가까운 상태물을 물등에 접촉시키면 다시 용해된다. 이와 같은 기공생성제가 용제 중에 상기 용제와 느슨한 결합을 갖는 상태로 존재하며, 이에 고분자 재료가 녹음으로써 특이한 점토형태의 가소성과 보형성이 발현되는 것으로 생각된다.
- [0035] 가소성은 압출 등의 방법으로 혼련한 조성물을 원하는 형태로 성형하기 위해 중요하다. 또한, 성형가공의 후속 공정인 응고과정은 장시간을 필요로 하는데, 예를 들면 $25^{\circ}C$ 의 수중에서 두께 $10mm$ 의 조성물이 응고완료될 때까지는 12~18시간을 필요로 한다. 이 때문에, 조성물의 응고가 완료될 때까지 동안, 성형틀을 사용하지 않고 원하는 형태를 유지하기 위해서는 원하는 형상을 성형 후에도 유지하는 성질 즉 성형 후의 보형성이 좋은 것이 중요해진다.
- [0036] 또한, 점토형태의 가소성과 보형성을 갖는 혼련조성물을 사용함으로써, 그 굵기가 가늘고 또한 균일하며 3차원 망상으로 펼쳐진 골격을 갖는 성형체를 쉽게 얻을 수 있다. 그리고, 이 성형체로부터 기공생성제를 물추출함으로써, 겉보기밀도가 $0.2\sim0.4g/cm^3$ 인 연속기공탄성체를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0037] 혼련 조성물에 점토형태의 가소성과 보형성을 부여하는 기공생성제로서는 염화칼슘, 염화마그네슘 등의 무기염 미립자를 예로 들 수 있다. 특히 염화칼슘이 분자화합물을 만들기 쉬어 상기의 효과가 크므로 바람직하다.

또한, 염화칼슘은 저렴하고 용이하게 입수할 수 있는 점에서도 유리하다.

- [0038] 기공생성제의 첨가량은 고형분 30중량%의 용액형 폴리우레탄 100중량부에 대해 20~100중량부가 바람직하다. 첨가량이 20중량부보다 적으면, 조성물의 가소성 및 보형성이 불충분해져서 성형시에 원하는 형태를 얻을 수 없는 경우가 있다. 첨가량이 100중량부보다도 많으면, 혼련시에 조성물이 고체에 가까운 상태가 되기 때문에 성형이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0039] 또한, 이 첨가량에 따라, 최종적으로 얻어지는 연속기공탄성체의 겉보기밀도와, 3차원 망상 기공의 망을 구성하는 골격의 평균 굵기를 조절할 수 있다. 즉, 첨가량이 적으면, 겉보기밀도와 골격의 평균 굵기는 증가하며, 첨가량이 많으면 그 반대가 된다.
- [0040] 상기 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 연속기공탄성체, 즉 골격의 평균 굵기가 20 μm 이하인 3차원 망상의 기공구조를 가지며 겉보기밀도가 $0.2\sim0.4\text{g/cm}^3$ 인 연속기공탄성체가, HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유함으로써, 상기 본 발명의 연속기공탄성체가 되며, 물을 순식간에 연속기공탄성체 내에 흡수한다는 뛰어난 효과를 발휘한다. 즉, 후술하는 실시예에 기재되어 있는 잔존수분량의 측정방법으로 측정한 잔류수분량을 $1\text{g}/1000\text{cm}^2$ 이하로 할 수 있다.
- [0041] HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유시키는 방법으로서는 폴리우레탄, 용제 및 기공생성제를 주원료로서 함유하는 조성물에, 추가로 HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유시켜, 청구항 1 또는 청구항 2의 방법에서의 그 후의 공정을 수행하는 방법을 예로 들 수 있다. 청구항 3은 이 양태에 해당하는 연속기공탄성체의 제조방법이다.
- [0042] HLB값이 8이상인 계면활성제를 함유시키는 다른 방법으로서는, 상기 청구항 1 또는 청구항 2의 방법에서 기공생성제를 물추출한 후, 또는 추가로 건조시킨 후, 얻어진 성형물에 HLB값이 8이상인 계면활성제를 첨가하는 방법을 예로 들 수 있다. 청구항 4는 이 양태에 해당하는 연속기공탄성체의 제조방법이며, 청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 연속기공탄성체의 제조방법으로서, 응고된 성형물로부터 상기 기공생성제를 물추출한 후, 또는 건조시킨 후에, 이 성형물에 HLB값이 8이상인 계면활성제를 첨가하는 공정을 추가로 갖는 것을 특징으로 한다. 계면활성제를 첨가하는 방법으로서는 얻어진 성형물을, 계면활성제를 포함하는 액체 중에 담가 험침시키고 건조하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0043] 폴리우레탄, 용제 및 기공생성제 등을 함유하는 조성물을 혼련한 후, 혼련조성물을 탈포, 성형한다. 탈포의 목적은 상기 조성물 중의 기포를 제거할 수 있다.
- [0044] 성형 후, 해당 성형물을 꺼내서 응고한다. 응고방법으로서는 물 등의 폴리우레탄의 비(非)용제이며 또한 폴리우레탄의 용제와 상용성이 있는 액체에 성형물을 담가 탈용제시켜 응고하는 습식법 등을 예로 들 수 있다. 습식법 중에서도, 수중에 성형물을 담가 탈용제시켜 응고하는 물응고법은 보형성이 좋으며, 또한 후속 공정인 물추출공정으로의 이행이 용이하고, 균일한 스펜지 구조를 얻기 쉬우므로 바람직하다.
- [0045] 본 발명의 연속기공탄성체는 순식간에 물을 빨아들이는 특징을 가지므로, 이 성질이 요구되는 물흡수롤러나 스와브에 바람직하게 사용된다.
- [0046] 본 발명의 물흡수롤러는 본 발명의 연속기공탄성체를 통형태로 성형한 후, 그 중심구멍에 샤프트를 장착하여 형성할 수 있다. 이때, 샤프트와 연속기공탄성체 사이에 접착제를 사용하여 접착할 수도 있다. 이어서, 롤러 표면의 평활도, 진원도(roundness)를 높이기 위해 연마가공이 통상적으로 이루어진다.
- [0047] 이 물흡수롤러는 순식간에 물을 흡수하는 성질을 가지므로, 정밀제품의 제조에 있어서, 제품을 물세척한 후의 제품 표면에 부착된 물방울을 깨끗하고 균일하게 제거하는 용도 등으로 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 계면활성제의 HLB값이 19이하인 연속기공탄성체를 사용한 것은, 외부 힘에 의해 압축함으로써 효율적으로 물을 배출하는 성질이 뛰어나므로 바람직하다.
- [0048] 본 발명의 연속기공탄성체의 순식간에 물을 빨아들이는 특징은 전자부품, 광학부품 등의 제조에 있어서 좁은 특정부분, 코너 부분, 홈 등의 좁은 국부공간의 와이핑(wiping)에 사용되는 스와브로 이용할 경우에도 유용하다. 종래, 와이핑부에 면을 사용한 면봉 외에도, 폴리에스테르 니트천, 건식 탈포 폴리우레탄스펜지, 0.5데니르 이하의 극세 필라멘트천 등을 와이핑부로 사용한 각양각색의 스와브가 알려져 있는데, 모두 물을 재빨리 빨아들이는 특징은 없었다.
- [0049] 전자부품, 광학부품 등의 제조시에는 닦고 남은 자국이 적은 와이핑 성능이 요구되며, 와이핑 대상의 더러움이나 와이핑시에 병용되는 물로 희석된 더러움을 하나도 남김없이 닦아내기 위해서는 와이핑부로 넓게 펼치기 전

에 재빨리 와이핑부에 빨아들이는 것이 필요하다. 본 발명의 연속기공탄성체는 재빨리 빨아들이는 것이 가능하므로, 스와브의 와이핑부로 바람직하게 사용된다.

[0050] 본 발명의 연속기공탄성체를 사용하는 것을 특징으로 하는 본 발명의 스와브는 와이핑부의 사이즈, 형상으로 구멍을 갖는 상기 연속기공탄성체를 성형하고, 그 구멍에 폴리프로필렌 등에 의해 만들어진 봉 형상물의 선단을 삽입함으로써 얻을 수 있다.

[0051] 본 발명의 연속기공탄성체는 물을 순식간에 연속기공탄성체 내에 흡수한다는 뛰어난 효과를 발휘한다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재되어 있는 잔존수분량의 측정값을 $1g/1000cm^2$ 이하로 하는 것이다. 따라서, 순식간에 물을 빨아들이는 성질이 요구되는 물흡수롤러나 스와브에 바람직하게 사용된다.

[0052] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 형태, 특히 바람직한 형태의 예를 설명한다.

[0053] 본 발명에 사용되는 폴리우레탄은 고분자량 폴리올과 사슬연장제로 이루어진 폴리올 성분과 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 것이다.

[0054] 고분자 폴리올로서는 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리머폴리올 등의 폴리에테르계 폴리올, 아디페이트계 폴리올, 폴리카프로락톤폴리올 등의 폴리에스테르계 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리올레핀 폴리올 등이 있으며, 바람직한 분자량은 500~10000이다.

[0055] 또한, 사슬연장제로서는 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5 펜탄디올, 1,3-프로판디올 등이 있다.

[0056] 폴리이소시아네이트 화합물로서는 메틸렌디페닐디이소시아네이트, 트릴렌디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트, 테트라메틸렌크실렌디이소시아네이트 등의 방향족계 이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 등의 지환계 이소시아네이트 및 헥사메틸렌디이소시아네이트, 다이머산 디이소시아네이트, 노르보르넨 디이소시아네이트 등의 지방족계 이소시아네이트 등이 있다.

[0057] 본 발명의 제조방법에 있어서 사용되는 용제란, 통상, 디메틸포름아미드, 디메틸су록시드, 디옥산, 테트라히드로프란, 메틸피롤리돈, N-메틸피롤리돈 등의 유기용제나 이를 혼합물 등을 들 수 있는데, 후속공정에서 용이하게 물로 용출할 수 있는 것과 작업환경으로서 용제냄새나 인화성 등을 고려한다면 디메틸포름아미드가 바람직하다.

[0058] 본 발명의 제조방법에 있어 폴리우레탄, 용제, 기공생성제, 및 경우에 따라 계면활성제를 함유하는 조성물은, 필요에 따라 착색제나 산화방지제, 곰팡이방지제, 항균제, 계면활성제, 각종 활제 기능을 발현하는 재료, 난연제, 및 카본블랙 등의 도전제와 같은 기능성 재료를 추가로 포함할 수도 있다.

[0059] 기공생성제로서 사용되는 염화칼슘, 염화마그네슘 등의 무기염 미립자에는 일반적으로 유통되고 있는 것으로서, 무수물과 결정수 함유물이 있는데, 조성물의 안정화를 위해서는 무수물이 바람직하다. 또한, 무기염 미립자의 입경은 작을수록 혼련시간을 단축할 수 있어 $200\mu m$ 이하인 것이 바람직하다.

[0060] 조성물의 혼련에는 니더, 오거(auger) 혼련기, 반바리 믹서, 단축, 2축의 스크류 압출기 등을 사용한다. 혼련 중에는 조성물이 균일하게 섞여, 분자화합물을 만들 때의 발열이 일어나므로, 물 등으로 혼련용기를 냉각하는 것이 필요하다.

[0061] 혼련조성물의 탈포의 구체적인 방법으로서는 벤트식 압출기를 사용하여 감압탈포를 하는 방법을 들 수 있다. 성형의 구체적 방법은 상기 압출기에 성형구금을 접속하여 원하는 형태로 성형하는 방법이 바람직하다.

[0062] 이와 같이 하여 압출된 조성물은 점토형태의 가소성물이며, 비중이 1~2에 있는 것이 바람직하다. 이 때, 압출된 조성물의 비중과 동등하거나 그보다 0.5 이내로 작은 비중이 되도록 수용성 무기염 등을 사용하여 조제한 수용액이 든 수조를, 성형구금 앞에 설치하여 두고, 여기에 조성물을 압출하여 성형물을 얻는다.

[0063] 그 후, 폴리우레탄의 비용제이며 또한 폴리우레탄의 용제와 상용성이 있는 액체, 예를 들면 상기 수조 중에 있는 물 등에 의해 탈용제시키는 방법 등에 의해 응고한다.

[0064] 응고 후, 성형물 중의 기공생성제를 물추출하여 제거한다. 물추출하는 구체적인 방법은 일반적인 세탁기 등에 응고체를 투입하고, 20~80°C의 물로 15분~90분 정도 세정하고 수차례 물을 교환함으로써, 거의 완전하게 기공

생성체를 제거할 수 있다.

[0065] 물로 추출 후, 성형물을 110°C 이하에서 건조시킨다. 구체적으로는 상자형 건조기, 텀블러(Tumbler)형 건조기를 사용한다. 이와 같이 하여 본 발명의 연속기공탄성체가 얻어진다.

[0066] 실시예

[0067] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위는 이를 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0068] 먼저, 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 연속기공탄성체의 평가방법을 나타낸다.

[0069] [겉보기밀도]: JIS K 7222에 따라 측정하였다.

[0070] [인장강도 및 신장률]: JIS K 6400-5에 따라 측정하였다.

[0071] [물흡수성 시험]: JIS L 1907(적하법 및 Byreck법에 준해, 물흡수 높이의 측정시간을 60초 후로 하였다)에 따랐다.

[0072] [혼련 조성물의 압출성(가소성)과 보형성]

[0073] 외경 46mm, 내경 20mm의 투브 성형용 구금을 접속한 스크류 지름 40Φ의 벤트식 압출기로부터, 혼련 조성물을 40~50°C의 온도범위에서 압출하였다. 압출 방향은 아래쪽을 향하게 하고, 구금 선단으로부터 나오는 조성물을 비중 1.1~1.2의 염화칼슘 혹은 염화마그네슘 수용액에 그대로 압출하여 50cm 길이로 재단하였다. 그 수용액 온도는 20~25°C로 하고, 구금 선단과 수용액면의 거리는 10cm로 하였다. 이 때, 구금을 통해 나오는 압출 조성물의 형태가 구금 외경에 비례하는 일정한 상태로 압출되는지, 늘어짐이 생겨 변형되는지를 눈으로 확인하여 압출성을 평가하였다. 늘어짐이 발생하고 있진 않는 것을 양호한 것으로 하였다.

[0074] 상기 압출 후의 상태 그대로 12시간 방치하여 응고가 완료된 조성물을 꺼내어 세정, 건조시켰다. 이와 같이 제조된 연속기공탄성체 투브의 거의 중앙부를 압출방향과 수직으로 커터를 사용하여 재단하였다. 도 4에는 재단 후 투브 단면의 모식도, 및 최소직경(a), 최대직경(b)을 나타내었다. 이 단면의 최소직경(a)과 최대직경(b)을 노기스로 측정하여 b/a의 값을 보형성으로 하였다.

[0075] [연속기공탄성체의 다공상태 및 골격의 평균 굵기]

[0076] 상기 재단 후 단면의 외관을, 육안 및 주사형 전자현미경 사진으로 관찰하여 다공상태를 평가하였다. 또한, 이 주사형 전자현미경 사진에 보이는 3차원 망상 구조의 골격 중, 봉 형태로 뻗은 부분 10군데의 굵기를 측정하여 그 평균값을 3차원 망상 골격의 평균 굵기로 하였다.

[0077] [잔류수분량]

[0078] 하기의 측정조건에서, 롤러 사이를 연속적으로 통과하는 Al판(알루미늄판)의 수는 50000장/시간으로 하여 운전하고, 운전개시 후 1시간 이상 경과했을 때, 통과 직후의 Al판으로부터 100~130장을 뽑아내어, Al판 표면에 잔류한 수분 중량을 정밀천칭으로 측정하였다. 이 수분 중량은 뽑아낸 Al판의 개수에 대응하는 것이므로, 일반화를 위해 Al판의 표면적이 1000cm^2 가 되도록 환산하여, $\text{g}/1000\text{cm}^2$ 단위로 표시되는 잔류수분량을 구하였다.

[0079] 또한, 이 잔류수분량과 손으로 만졌을 때의 촉감과의 관계는 다음과 같다.

[0080] $0.80\text{g}/1000\text{cm}^2$ 이상 : 확실히 젖어 있다.

[0081] $0.20\text{g}/1000\text{cm}^2$: 약간 젖어 있다.

[0082] $0.10\text{g}/1000\text{cm}^2$ 이하 : 젖은 것을 느낄 수 없다.

[0083] 측정조건

[0084] 롤러의 크기 : 외경 42mm, 내경 19mm의 통형 연속기공탄성체의 중간 구멍에, 양면 테이프를 부착한 외경 22mm의 샤프트를 압입하여, 통형태의 연속기공탄성체를 외경 $\Phi 40\text{mm}$ 로 연마하고 200mm의 길이로 절단한다.

[0085] 롤러의 구성 : 상부롤러와 하부롤러 각 2세트(롤러수는 총 4개)

- [0086] 상하 축심 간격 : 35mm
- [0087] 전후 축심 간격 : 45mm
- [0088] 시험기재 : Al판 $\phi 24.9\text{mm} \times 1.2\text{mm}$ 두께
- [0089] 롤러 통과 전의 물흡수 기재표면으로의 수분 부착량 : $22\text{g}/1000\text{cm}^2$
- [0090] 수온 : $20 \pm 2^\circ\text{C}$
- [0091] 롤러 회전수 : $100 \sim 150\text{rpm}$
- [0092] (실시예 1)
- [0093] 하기의 폴리우레탄 수지, 용제, 기공생성제를 원료로서 사용하였다.
- [0094] 레자민 CUS-1500(다이니치세이카공업(주)제 폴리카보네이트계 폴리우레탄, 고형분 30%)
100중량부
- [0095] 디메틸렌포름아미드 50중량부
- [0096] 무수염화칼슘 50중량부
- [0097] 이들을 니더의 용기에 투입하고 15rpm 의 회전수로 혼련하였다. 혼합 개시와 동시에 발열하므로, 물순환 채킷을 구비한 용기에서 냉각하면서 실시하였다. 이를 외경 46mm , 내경 20mm 의 튜브성형용 구금을 접속한 스크류 지름 40mm (40ϕ)의 벤트식 압출기로부터 압출하여 응고시키고, 세탁기로 물세척하여, 상자형 건조기로 건조를 실시한 후 절단하여 외경 42mm , 내경 19mm , 길이 450mm 의 통형 연속기공탄성체를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 연속 기공탄성체의 평가결과를 표 1에 나타내었다. 또한, 이 주사형 전자현미경사진을 도 1에 나타낸다.
- [0098] (비교예 1)
- [0099] 무수염화칼슘 대신에 폴리비닐알콜 50부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여, 조성물을 혼련한 후, 압출 이후의 각 공정을 실시하여 연속기공탄성체를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 연속기공탄성체의 평가결과를 표 1에 나타내었다. 또한, 이 주사형 전자현미경 사진을 도 2에 나타내었다.
- [0100] (비교예 2)
- [0101] 무수염화칼슘 대신에 입경이 $100\mu\text{m}$ 미만인 염화나트륨 350부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여, 조성물을 혼련한 후, 압출 이후의 각 공정을 실시하여 연속기공탄성체를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 연속기공탄성체의 평가결과를 표 1에 나타내었다. 또한, 이 주사형 전자현미경 사진을 도 3에 나타내었다.

표 1

[0102]	실시예 1	비교예 1	비교예 2
겉보기밀도(g/cm^3)	0.23	0.28	0.16
인장강도(KPa)	840	1100	380
신장률(%)	250	310	270
압출성	양호	아래로 쳐져 가늘어진	아래로 쳐져 끊어짐

보형성(b/a)	1.04	2.32	1.80
다공상태	균일한 3차원 망상	불균일한 망상; 망눈이 막으로 막혀 있는 경향이 있음.	응고중인 금이 간 부분이 있는 불균일한 망상; 망눈이 부분적으로 막으로 막혀 있음.
골격의 평균 굽기(μm)	7.5(균일)	불균일하여 측정불가	불균일하여 측정불가

[0103] 표 1 및 도 1에 나타낸 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1(본 발명)의 연속기공탄성체는 압출성, 보형성이 뛰어난 것이다. 또한 망눈을 막는 막이 보이지 않는 3차원 망상의 기공구조를 하고 있어, 망상 구조를 구성하는 골격은 거의 균등한 굽기를 갖고 있다. 한편, 비교예 1, 비교예 2에서 얻어진 성형물은 도 2, 3에 도시된 바와 같이 기공구조를 가지지만, 망눈을 막는 막이 보이며 골격의 굽기도 불균일하였다.

[0104] (실시예 2)

[0105] 실시예 1의 조성물 원료에, 추가로 노니온 OT-221(니혼유시(주)제, 폴리에틸렌글리콘소르비탄모노올리에이트 HLB값 15.0)의 5부를 추가하고, 혼련 이후의 각 공정을 동일하게 실시하여 평가하였다. 이와 같이 하여 얻어진 연속기공탄성체의 평가결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 통형태 성형품의 중심구멍에 샤프트를 장착하여 롤러를 형성하였다. 그 후, 롤러 표면의 평활도, 진원도를 높이기 위해 연마가공을 실시하고, 상술한 방법으로 잔류수분량을 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0106] (실시예 3)

[0107] 노니온 OT-221이 1중량% 포함되는 40°C의 수용액에, 실시예 1에서 얻은 연속기공탄성체를 담궈 10분간 방치한 후, 꺼내어 원심탈수를 실시하였다. 담그기 전의 연속기공탄성체의 중량은 111g이었는데, 원심탈수 후의 중량은 189g이었다. 이를 100°C의 상자형 열풍건조기로 건조시킨 후, 실시예 2와 동일한 방법으로 연마 가공을 실시하고, 잔류수분량 등을 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0108] (비교예 3)

[0109] 노니온 OT-221 대신에, 아데카에스트롤 S-80(아사히덴카공업(주)제 폴리옥시에틸렌소르비탄모노올리에이트 HLB값 4.3)의 5부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 이와 같이 하여 얻어진 연속기공탄성체의 평가결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0110]

	실시예 2	실시예 3	비교예 3
겉보기밀도(g/cm^3)	0.26	0.23	0.28
인장강도(KPa)	740	780	770
신장률(%)	215	230	210

물 흡 수 성	적하법(초)	순식간에	순식간에	15분 이상 경과하여도 흡수하지 않음
	Byreck법(mm)	35	30	0
압출성	양호	양호	양호	
보형성(b/a)	1.05	1.04	1.07	
다공상태	균일한 3차원 망상	균일한 3차원 망상	균일한 3차원 망상	
골격의 평균 굵기(μm)	9.8	7.5	6.9	
잔류수분량(g/1000cm ²)	0.18	0.18	3.4	

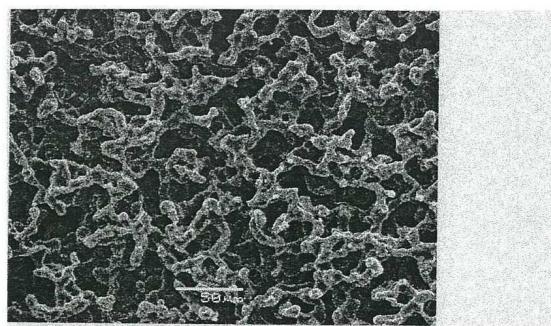
[0111] (실시예 4)

[0112] 압출 조건을 바꿔, 연속기공탄성체의 형태 등을 내경 1mm, 외경 5mm의 튜브형태로 한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 하여 연속기공탄성체를 얻고, 그 후 15mm 길이로 절단하였다. 이와 같이 하여 얻어진 연속기공탄성체의 중심 구멍에, 선단이 뾰족한 직경 2.0, 길이 10cm의 폴리프로필렌제 봉 형상물을 꽂아 스와브로 만들었다. 유리판 위의 물방울을 이 스와브로 닦았더니, 물방울은 1~2초 이내로 상기 연속기공탄성체에 흡입되어, 유리판 위의 물방울을 완전히 닦아낼 수 있었다.

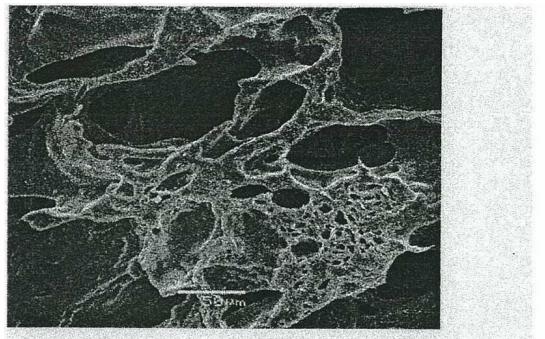
[0113] 이 스와브와 같은 정도의 크기인 면봉, 폴리에스테르 니트천 스와브, 건식 발포 폴리우레탄스펀지 스와브, 극세 필라멘트천 스와브를 사용하여 동일한 실험을 실시한 결과, 모두다 유리판 위의 물방울은 빨아들이기 전에 넓게 퍼지기 때문에 1~2초 사이에는 완전히 닦아낼 수 없었다.

도면

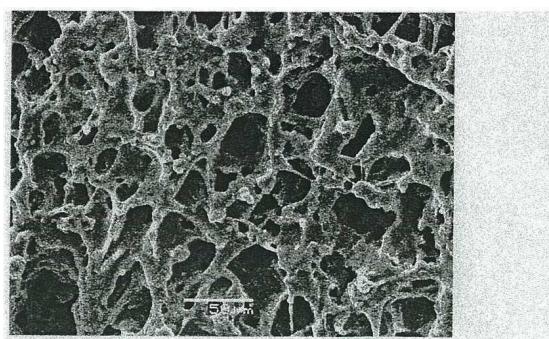
도면1



도면2



도면3



도면4

