(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월22일
(11) 등록번호 10-2535128
(24) 등록일자 2023년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/28 (2006.01) *C08G 18/12* (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/66* (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01) *C08G 101/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/28 (2013.01)
C08G 18/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7028537
(22) 출원일자(국제) 2019년02월22일
심사청구일자 2021년01월07일
(85) 번역문제출일자 2019년09월27일
(65) 공개번호 10-2020-0123375
(43) 공개일자 2020년10월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/006817
(87) 국제공개번호 WO 2019/163952
국제공개일자 2019년08월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-030990 2018년02월23일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009185137 A
KR1020060072144 A
JP5739627 B2
JP2009249470 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도요 폴리머 가부시키가이샤
일본 오사카시 요도가와쿠 미야하라 5쵸메 5반치 17고
(72) 발명자
겐모토, 토모야
일본 5670085 오사카후 이바라키시 사이토아사기 7-2-1 도요 폴리머 가부시키가이샤 내
시바타, 히로히토
일본 5670085 오사카후 이바라키시 사이토아사기 7-2-1 도요 폴리머 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄 다공질체 및 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법**

(57) 요 약

폴리우레탄 다공질체는, 수계 우레탄폴리머를 포함한다. 수계 우레탄폴리머는, 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 폴리올 화합물(A)와, 폴리이소시아네이트 화합물(B)와, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C)와, 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물(D)를 포함하는 성분의 반응물이다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류
C08G 18/4018 (2013.01)
C08G 18/4277 (2013.01)
C08G 18/48 (2013.01)
C08G 18/6607 (2013.01)
C08G 18/72 (2013.01)
C08G 2101/00 (2021.01)
C08J 2375/08 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

수계 우레탄폴리머를 포함하는 폴리우레탄 다공질체로서,

상기 수계 우레탄폴리머는,

폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 폴리올 화합물(A),

폴리이소시아네이트 화합물(B),

이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C), 및

분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물(D)를 포함하는 성분의 반응물이며,

상기 폴리올 화합물(A), 상기 폴리이소시아네이트 화합물(B), 상기 친수성 화합물(C) 및 상기 단쇄 디올 화합물(D)의 총량에 대한 상기 폴리에테르폴리올 및 상기 폴리카프로락톤폴리올의 함유량은 50질량% 이상 60질량% 이하인, 폴리우레탄 다공질체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 상기 친수성 화합물(C)는 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 폴리히드록시 화합물을 포함하는, 폴리우레탄 다공질체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물(B)는 방향족 폴리이소시아네이트 및 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하는, 폴리우레탄 다공질체.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리올 화합물(A), 상기 폴리이소시아네이트 화합물(B), 상기 친수성 화합물(C) 및 상기 단쇄 디올 화합물(D)의 총량에 대한 상기 방향족 폴리이소시아네이트의 함유량이 8질량% 이상 17질량% 이하인, 폴리우레탄 다공질체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에테르폴리올의 배합량과 상기 폴리카프로락톤폴리올의 배합량의 질량비(폴리에테르폴리올/폴리카프로락톤폴리올)가 1 이상 4 이하인, 폴리우레탄 다공질체.

청구항 6

폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물, 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 포함하는 원료를 준비하는 공정,

상기 폴리올 화합물, 상기 폴리이소시아네이트 화합물, 상기 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 상기 친수성 화합물, 및 상기 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 상기 단쇄 디올 화합물을 반응시켜 우레탄 프리폴리머를 형성하는 공정,

상기 우레탄 프리폴리머, 물 및 계면활성제를 함께 교반하고, 상기 우레탄 프리폴리머를 물 중에 분산시켜 O/W(Oil In Water)형 에멀젼을 형성하고, 수용성 고분자를 더 첨가하여, 물, 상기 O/W형 에멀젼, 및 상기 수용성 고분자를 포함하는 우레탄 프리폴리머 수분산체를 형성하는 공정,

상기 우레탄 프리폴리머 수분산체에 아민 화합물을 첨가하고, 가교반응시켜, 수계 우레탄폴리머를 형성하는 공정, 및

상기 수계 우레탄폴리머로부터 수분을 제거하는 공정을 구비하는, 제1항에 기재된 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 폴리우레탄 다공질체 및 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 출원은, 2018년 2월 23일 출원된 일본 출원 제2018-30990호에 기초한 우선권을 주장하고, 상기 일본 출원에 기재된 모든 기재 내용을 원용하는 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리우레탄 다공질체는 화장용 스펀지 등에 이용된다. 이러한 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법의 하나로서 습식응고법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허공개 2015-116370호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기의 습식응고법은, 예를 들면, 우선 폴리우레탄 수지와 용매와 무기염을 혼련한 혼련조성물이 조제된다. 그리고, 이 혼련조성물을 탈포해 성형체를 형성한다. 얻어진 성형체를 물 중에서 응고시키고, 응고시킨 성형체로부터 무기염을 물로 추출해 제거한다. 그 후, 건조시켜 복수의 기공이 형성된 폴리우레탄 다공질체가 형성된다. 또한 습식응고법에서는, 무기염의 입경 등에 따라 기공경이 제어된다.

[0005] 상기와 같은 폴리우레탄 다공질체를 화장용의 스펀지에 이용하는 경우에는, 촉감 등의 질감을 좋게 하기 위해서, 유연성과 신장성을 높게 하는 것이 바람직하다. 그렇지만, 습식응고법으로는, 무기염을 물로 추출해 제거하기 때문에, 성형 공정에서 폴리우레탄 다공질체의 수축율이 커져, 폴리우레탄 다공질체의 유연성이 저하해 버리는 경우가 있다.

[0006] 그래서, 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 제공하는 것을 목적의 하나로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원 발명의 제1의 형태와 관련되는 폴리우레탄 다공질체는 수계 우레탄폴리머를 포함한다.

[0008] 수계 우레탄폴리머는, 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 폴리올 화합물(A), 폴리이소시아네이트 화합물(B), 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C), 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물(D)를 포함하는 성분의 반응물이다.

[0009] 또한, 본원 발명의 제2의 형태와 관련되는 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법은, 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물, 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 포함하는 원료를 준비하는 공정과, 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물, 및 분자

중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 반응시켜 우레탄 프리폴리머를 형성하는 공정과, 우레탄 프리폴리머, 물 및 계면활성제를 함께 교반하고, 우레탄 프리폴리머를 물 중에 분산시켜 O/W(Oil In Water)형 에멀젼을 형성하고, 수용성 고분자를 더 첨가하여, 물과 O/W형 에멀젼과 수용성 고분자를 포함하는 우레탄 프리폴리머 수분산체를 형성하는 공정과, 우레탄 프리폴리머 수분산체에 아민 화합물을 첨가하고, 가교반응시켜, 수계 우레탄폴리머를 형성하는 공정과, 수계 우레탄폴리머로부터 수분을 제거하는 공정을 구비한다.

발명의 효과

[0010] 본원 발명에 따르면, 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 제공할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법의 개략을 나타내는 플로우차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] [본원 발명의 실시형태의 설명]

[0013] 최초로 본원 발명의 실시형태를 열기(列記)해 설명한다. 본원의 제1의 형태와 관련되는 폴리우레탄 다공질체는, 수계 우레탄폴리머를 포함한다. 수계 우레탄폴리머는, 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 폴리올 화합물(A), 폴리이소시아네이트 화합물(B), 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C), 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물(D)를 포함하는 성분의 반응물이다.

[0014] 본원의 폴리우레탄 다공질체를 구성하는 재료는 수계 우레탄폴리머를 포함한다. 수계 우레탄폴리머란, 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물, 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 반응시켜 얻어지는 우레탄 프리폴리머를 물 중에 분산시키고, 가교반응시켜 얻어지는 것이다. 폴리올 화합물에서의 히드록실기와 폴리이소시아네이트 화합물에서의 이소시아네이트기가 반응하여 우레탄폴리머가 형성된다. 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 포함함으로써, 쇄장(鎖長)을 신장해 우레탄폴리머를 고분자량화할 수 있다. 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물을 포함함으로써, 우레탄 프리폴리머의 물 중에서의 분산성이 향상되어, 다공질체에서 미세한 기공을 마련할 수 있다.

[0015] 폴리올 화합물로서 폴리에테르폴리올을 이용함으로써 높은 유연성을 가지는 우레탄폴리머가 얻어진다. 또한, 폴리올 화합물로서 폴리카프로락톤폴리올을 이용함으로써 강도가 높은 우레탄폴리머가 얻어진다. 폴리올 화합물로서 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 병용함으로써 부드럽고, 변형에 견딜 수 있는 강도를 가지는 우레탄폴리머가 얻어진다. 이 때문에, 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 얻을 수 있다.

[0016] 이와 같이, 본원의 폴리우레탄 다공질체에 따르면, 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 제공할 수 있다.

[0017] 상기 폴리우레탄 다공질체에서는, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C)은, 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 폴리히드록시 화합물을 포함하도록 해도 좋다. 이와 같이 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 폴리히드록시 화합물을 포함함으로써, 우레탄 프리폴리머의 물 중에서의 분산성이 한층 더 향상되어, 다공질체에서 보다 미세한 기공을 형성할 수 있다.

[0018] 상기 폴리우레탄 다공질체에서는, 폴리이소시아네이트 화합물(B)은, 방향족 폴리이소시아네이트 및 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하도록 해도 좋다. 이와 같이 2 종류의 이소시아네이트 성분을 포함함으로써, 폴리우레탄 다공질체의 유연성 및 신장성을 보다 높게 할 수 있어 황변이 억제된 폴리우레탄 다공질체를 얻을 수 있다.

[0019] 상기 폴리우레탄 다공질체에서는, 폴리올 화합물(A), 폴리이소시아네이트 화합물(B), 친수성 화합물(C) 및 단쇄 디올 화합물(D)의 총량에 대한 방향족 폴리이소시아네이트의 함유량이, 8질량% 이상 17질량% 이하이도록 해도 좋다. 방향족 폴리이소시아네이트의 함유량을 8질량% 이상으로 함으로써, 폴리우레탄 다공질체의 유연성 및 신장성을 모두 향상시킬 수 있다. 방향족 폴리이소시아네이트의 함유량을 17질량% 이하로 함으로써, 폴리우레탄 다공질체의 황변을 억제할 수 있다.

[0020] 상기 폴리우레탄 다공질체에서는, 폴리에테르폴리올의 배합량과 폴리카프로락톤폴리올의 배합량의 질량비(폴리에테르폴리올/폴리카프로락톤폴리올)가, 1 이상 4 이하이도록 해도 좋다. 이러한 범위로 함으로써, 폴리우레탄

다공질체의 유연성 및 신장성을 모두 향상시킬 수 있다.

[0021] 본원의 제2의 형태와 관련되는 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법은, 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물, 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 포함하는 원료를 준비하는 공정과, 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물, 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 반응시켜 우레탄 프리폴리머를 형성하는 공정과, 우레탄 프리폴리머, 물 및 계면활성제를 함께 교반하고, 우레탄 프리폴리머를 물 중에 분산시켜 O/W(Oil In Water)형 에멀젼을 형성하고, 수용성 고분자를 더 첨가하여, 물과 O/W형 에멀젼과 수용성 고분자를 포함하는 우레탄 프리폴리머 수분산체를 형성하는 공정과, 우레탄 프리폴리머 수분산체에 아민 화합물을 첨가하고, 가교반응시켜, 수계 우레탄폴리머를 형성하는 공정과, 수계 우레탄폴리머로부터 수분을 제거하는 공정을 구비한다.

[0022] 폴리우레탄 다공질체의 유연성을 높게 하는 방법의 하나로서 폴리우레탄 다공질체의 밀도를 낮게 하는 것이 생각된다. 우레탄 프리폴리머 수분산체에서의 물의 비율을 많게 하여, 비휘발분 농도를 낮게 함으로써 폴리우레탄 다공질체의 밀도를 낮게 할 수 있다. 그렇지만, 물의 비율을 많게 하면, O/W형 에멀젼의 응집성이 저하되어, 3차원적 망목 구조를 형성할 수 없는 경우가 있다. 그런데, 본원의 제2의 형태와 관련되는 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법에서는, 수분에 용해되어 증점성을 가지는 수용성 고분자를 우레탄 프리폴리머 수분산체에 첨가하여, 우레탄 프리폴리머 수분산체의 비휘발분 농도를 낮게 함으로써, 저밀도의 폴리우레탄 다공질체를 형성할 수 있다.

[0023] 또한, 본원의 제2의 형태와 관련되는 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법에서는, 폴리올 화합물로서 특정의 2종의 폴리올 화합물을 포함한다. 특정의 2종의 폴리올 화합물로는 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올이 있다. 이와 같이 함으로써, 폴리우레탄 다공질체를 부드럽고, 변형하기 쉽게 할 수 있다. 이 때문에, 폴리우레탄 다공질체의 유연성 및 신장성이 향상된다.

[0024] 이와 같이, 본원의 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법에 따르면, 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 제공할 수 있다.

[0025] [본원 발명의 실시형태의 상세]

[0026] 다음에, 본원 발명의 폴리우레탄 다공질체의 일 실시형태에 대해 설명한다. 본 실시형태와 관련되는 폴리우레탄 다공질체는 수계 우레탄폴리머를 포함한다. 여기서, 수계 우레탄폴리머란, 우레탄 프리폴리머를 물 중에 분산시킨 우레탄 프리폴리머 수분산체를 가교반응시켜 얻어지는 것이다. 폴리우레탄 다공질체에서의 수계 우레탄폴리머의 함유량은 80질량% 이상 100질량% 이하이다.

[0027] 본 실시형태에서의 폴리우레탄 다공질체는 연속 기포체의 구조를 가진다. 보다 구체적으로는, 폴리우레탄 다공질체의 내부에 기공이 형성되어 기공을 규정하는 벽면에 작은 구멍이 형성되어 연통되어 있는 구조를 가진다. 이와 같이 함으로써, 폴리우레탄 다공질체를 경량으로 할 수 있다. 또한, 액체를 흡수하여, 액체를 폴리우레탄 다공질체의 내부에서 유지할 수 있다.

[0028] 수계 우레탄폴리머는, 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 폴리올 화합물(A), 폴리이소시아네이트 화합물(B), 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C), 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물(D)를 포함하는 성분의 반응물이다. 즉, 본 실시형태에서의 수계 우레탄폴리머는, 폴리올 화합물(A) 유래의 구성 단위, 폴리이소시아네이트 화합물(B) 유래의 구성 단위, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C) 유래의 구성 단위, 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물(D) 유래의 구성 단위를 포함한다.

[0029] 본 실시형태에서 폴리올 화합물로서 적어도 폴리에테르폴리올과 폴리카프로락톤폴리올을 포함한다. 이와 같이 2 종류의 폴리올 성분을 포함함으로써, 폴리우레탄 다공질체를 부드럽고, 변형하기 쉽게 할 수 있다. 폴리올 화합물(A), 폴리이소시아네이트 화합물(B), 친수성 화합물(C) 및 단쇄 디올 화합물(D)의 총량에 대한 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올의 함유량은, 바람직하게는 50질량% 이상 70질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 50질량% 이상 65질량% 이하, 더 바람직하게는 50질량% 이상 60질량% 이하이다.

[0030] 폴리에테르폴리올의 배합량과 폴리카프로락톤폴리올의 배합량의 질량비(폴리에테르폴리올/폴리카프로락톤폴리올)가, 바람직하게는 1 이상 4 이하이다. 이러한 범위로 함으로써, 폴리우레탄 다공질체의 유연성 및 신장성을 모두 향상시킬 수 있다. 질량비(폴리에테르폴리올/폴리카프로락톤폴리올)의 바람직한 범위는, 1 이상 3.8 이하

이고, 보다 바람직하게는 1 이상 3.5 이하이다.

[0031] 폴리에테르폴리올로서 알킬렌옥시드(에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드 등)를 중합해 얻어지는 것을 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌-폴리프로필렌(블록 또는 랜덤) 글리콜, 폴리에틸렌-테트라메틸렌글리콜(블록 또는 랜덤), 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리-2-메틸 테트라메틸렌글리콜, 폴리헥사메틸렌글리콜 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리테트라메틸렌글리콜을 적합하게 이용할 수 있다.

[0032] 폴리카프로락톤폴리올로서 폴리카프로락톤디올, 폴리카프로락톤트리올 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 폴리카프로락톤디올을 적합하게 이용할 수 있다.

[0033] 폴리올 화합물로서, 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올 이외에, 통상의 폴리우레탄의 제조에 사용되어 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 폴리올을 포함하고 있어도 좋다. 이러한 폴리올로는, 예를 들면, 폴리카보네이트폴리올, 폴리올레핀폴리올, 아크릴계 폴리올, 피마자유계 폴리올, 실리콘계 폴리올 등을 들 수 있고, 이것들을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해 이용할 수 있다.

[0034] 폴리올 화합물의 수평균분자량으로서는, 바람직하게는 500 ~ 5000, 보다 바람직하게는 500 ~ 4000, 특히 바람직하게는 500 ~ 3000이다. 수평균분자량은, GPC(겔 · 퍼미션 · 크로마토그래피)에 의해 측정하고, 폴리스티렌 환산에 의해 산출된 값으로부터 구해진다. 또한, 폴리올 화합물의 수산기가로서는, 바람직하게는 22 mgKOH/g ~ 340 mgKOH/g, 보다 바람직하게는 28 mgKOH/g ~ 340 mgKOH/g, 특히 바람직하게는 37 mgKOH/g ~ 340 mgKOH/g이다.

[0035] 폴리이소시아네이트 화합물(B)은, 분자 중의 말단에 이소시아네이트기를 2개 이상 가지는 것이다. 본 실시형태에서의 폴리이소시아네이트 화합물(B)로는, 예를 들면, 방향족 폴리이소시아네이트 및 그 수소첨가물, 지환족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 등을 이용할 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용될 수 있다. 그 중에서도, 방향족 폴리이소시아네이트 및 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같이 특정의 2종의 폴리이소시아네이트 화합물을 포함함으로써, 폴리우레탄 다공질체의 유연성 및 신장성을 보다 높게 해, 폴리우레탄 다공질체의 황변을 억제할 수 있다.

[0036] 폴리이소시아네이트 화합물(B)로서 방향족 폴리이소시아네이트 및 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하는 경우에, 폴리올 화합물(A), 폴리이소시아네이트 화합물(B), 친수성 화합물(C) 및 단쇄 디올 화합물(D)의 총량에 대한 방향족 폴리이소시아네이트의 함유량은, 바람직하게는 8질량% 이상 17질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 9질량% 이상 15질량% 이하이고, 더 바람직하게는 10질량% 이상 15질량 이하이다. 방향족 폴리이소시아네이트의 함유량을 8질량% 이상으로 함으로써, 폴리우레탄 다공질체의 유연성 및 신장성을 모두 향상시킬 수 있다. 또한, 방향족 폴리이소시아네이트의 함유량을 17질량% 이하로 함으로써, 폴리우레탄 다공질체의 황변을 억제할 수 있다.

[0037] 방향족 폴리이소시아네이트 및 그 수소첨가물로는, 예를 들면, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디클로로-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄 디이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 적합하게 이용할 수 있다.

[0038] 지환족 폴리이소시아네이트로는, 예를 들면, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 노르보르난 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 지방족 폴리이소시아네이트로는, 예를 들면, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 적합하게 이용할 수 있다.

[0039] 본 실시형태에서의 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C)로는, 예를 들면, 음이온성 쇄장제, 비이온성 쇄장제, 양이온성 쇄장제 등을 이용할 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용될 수 있다. 그 중에서도, 음이온성 쇄장제를 적합하게 이용할 수 있다. 음이온성 쇄장제로서, 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 폴리히드록시 화합물을 이용할 수 있고, 예를 들면, 분자 내에 친수기(카르복실기 또는 설폰기)를 1개 이상 가지는 폴리히드록시 화합물 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 2,2-디메티롤젖산, 2,2-디메티롤프로피온산, 2,2-디메티롤부탄산, 2,2-디메티롤낙산, 2,2-디메티롤길초산, 1,4-부탄디올-2-설폰산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 2,2-디메티롤부탄산을 적합하게 이용할 수 있다. 비이온성 쇄장제로는, 예를 들면, 에틸렌옥시드 화합물 등을 들 수 있다. 양이온성 쇄장제로는, 예를 들면, N-메틸디에타놀아민 등을 들 수 있다.

[0040] 폴리올 화합물(A), 폴리이소시아네이트 화합물(B), 친수성 화합물(C) 및 단쇄 디올 화합물(D)의 총량에 대한 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C)의 함유량은, 바람직하게는 1질량% 이상 2질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 1.3질량% 이상 1.9질량% 이하이고, 더 바람직하게는 1.4질량% 이상 1.8질량% 이하이다. 이러한 함유량으로 함으로써, 우레탄 프리폴리머의 물 중에서의 분산성을 보다 향상시킬 수 있어 미세한 기공이 형성된 다공질체를 얻을 수 있다. 또한, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C)가 히드록실기를 포함하는 경우에, 폴리이소시아네이트 화합물(B)의 이소시아네이트기에 대한 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C)의 히드록실기의 몰비율은, 바람직하게는 5몰% ~ 8몰%이고, 보다 바람직하게는 5.5몰% ~ 7.5몰%이다.

[0041] 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물(D)은 쇄장제이고, 통상의 폴리우레탄의 제조에 사용되는 것이면, 특별히 한정되지 않고 이용될 수 있다. 또한 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물(D)는, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C) 이외의 화합물이다. 보다 구체적으로는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 노난디올, 옥탄디올, 디메티롤헵탄 등을 들 수 있고, 이것들을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해 이용할 수 있다. 그 중에서도, 3-메틸-1,5-펜탄디올을 적합하게 이용할 수 있다. 또한 단쇄 디올 화합물(D)의 수평균분자량은, 바람직하게는 500 이하이고, 보다 바람직하게는 50 ~ 400이고, 더 바람직하게는 50 ~ 200이다. 수평균분자량은, GPC에 의해 측정하고, 폴리스티렌 환산에 의해 산출된 값으로부터 구해진다.

[0042] 여기서, 본 실시형태에서 폴리우레탄 다공질체를 구성하는 재료는 수계 우레탄폴리머를 포함한다. 수계 우레탄폴리머란, 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물, 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 반응시켜 얻어지는 우레탄 프리폴리머를 물 중에 분산시키고, 가교반응시켜 얻어지는 것이다. 폴리올 화합물에서의 히드록실기와 폴리이소시아네이트 화합물에서의 이소시아네이트기가 반응하여, 우레탄폴리머가 형성된다. 상기 성분에서, 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 포함함으로써, 쇄장을 신장해 우레탄폴리머를 고분자량화할 수 있다. 상기 성분에서, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물을 포함함으로써, 우레탄 프리폴리머의 물 중에서의 분산성이 향상되어, 다공질체에서 미세한 기공을 마련할 수 있다.

[0043] 폴리올 화합물로서 폴리에테르폴리올을 이용함으로써, 높은 유연성을 가지는 우레탄폴리머가 얻어진다. 또한, 폴리올 화합물로서 폴리카프로락톤폴리올을 이용함으로써, 강도가 높은 우레탄폴리머가 얻어진다. 폴리올 화합물로서 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 병용함으로써, 부드럽고, 변형에 견딜 수 있는 강도를 가지는 우레탄폴리머가 얻어진다. 이 때문에, 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 얻을 수 있다.

[0044] 이와 같이, 본 실시형태에서의 폴리우레탄 다공질체에 따르면, 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 제공할 수 있다.

[0045] 본 실시형태에서의 폴리우레탄 다공질체는, 흡수성 롤, OA 기기용 롤, 흡수성 부재, 인면(印面) 부재, 베드용 매트, 미용 또는 화장용구, 연마제 시트, 공기세정기 필터, 인공 피혁, 농업 자재, 전자 기기 제조 관련 자재, 건강 복지 용품 등의 각종 제품에 적합하게 사용할 수 있다. 특히, 미용 또는 화장 용구(특히 미용 또는 화장품용 퍼프)에 이용하는 경우에는, 높은 유연성 및 신장성을 가지기 때문에, 사람의 피부에 닿을 경우에 촉감을 좋게 할 수 있다.

[0046] 다음에, 실시형태에서의 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법에 대해 설명한다. 도 1은, 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법의 개략을 나타내는 플로우차트이다. 도 1을 참조하여, 우선 공정(S10)으로서, 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물, 및 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물을 포함하는 원료를 준비하는 공정이 실시된다. 폴리올 화합물로서 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 적어도 포함하도록 준비된다. 구체적으로는, 소정량의 상기 원료가 플라스크 등에 배합된다.

[0047] 다음으로 공정(S20)으로서 우레탄 프리폴리머를 형성하는 공정이 실시된다. 보다 구체적으로는, 상기 원료가 배합된 플라스크에 유기용제를 첨가하고, 약 80℃의 온도에서 3시간 정도 교반되어 우레탄 프리폴리머가 형성된다. 이와 같이 유기용제를 첨가함으로써, 우레탄 프리폴리머의 형성시에 점도를 내릴 수 있다. 또한 유기용제를 첨가하여 우레탄 프리폴리머를 형성하는 방법으로는, 여러 가지의 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0048] 유기용제로는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리돈, 톨루엔, 테트라히드로푸란, 디옥산, N,N'-디메틸포름아미드, N,N'-디에틸포름아미드, N,N'-디메틸아세토아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 우레탄 프리폴리머의 용해성의 관점에서, N,N'-디메틸포름아미드를 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 대(對)환경성의 관점에서, 휘발성이 낮은 N,N'-디에틸포름아미드를 적합하게 이용할 수 있다.

[0049] 다음으로 공정(S30)으로서 우레탄 프리폴리머 수분산체를 형성하는 공정이 실시된다. 보다 구체적으로는, 얻어진 우레탄 프리폴리머를 70℃ ~ 80℃의 온도로 냉각하고, 중화제로서 트리에틸아민 등을 첨가하고 15분 정도 교반한다. 그리고, 계면활성제 및 소포제를 포함하는 수용액에 우레탄 프리폴리머를 첨가하고, 디스퍼 믹서, 호모 믹서 또는 호모디나이져 등의 분산장치로 10분 정도 교반하여, 물 중에 분산된 우레탄 프리폴리머를 포함하는 O/W형 에멀젼이 형성된다. 또한 우레탄 프리폴리머에 물을 첨가하여 전송 유화하는 방법에 따라 형성하도록 해도 좋다. 그리고, 수용성 고분자가 첨가된다. 그 결과, 물, 수용성 고분자, 및 우레탄 프리폴리머를 포함하는 O/W형 에멀젼을 포함하는 우레탄 프리폴리머 수분산체가 형성된다. 또한 착색제, 항균제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 광안정제, pH조정제 등을 더 첨가해도 좋다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해 첨가해도 좋다. 우레탄 프리폴리머 수분산체의 우레탄 프리폴리머 성분의 비휘발분 농도는, 바람직하게는 10질량% ~ 25질량%이고, 더 바람직하게는 12질량% ~ 20질량%, 보다 바람직하게는 13질량% ~ 17질량%이다. 이러한 범위로 함으로써, 폴리우레탄 다공질체의 밀도를 낮게 할 수 있다. 여기서, 우레탄 프리폴리머 수분산체의 우레탄 프리폴리머성분의 비휘발분 농도란, 우레탄 프리폴리머 수분산체에 대한 우레탄 프리폴리머의 고형분의 비율(질량%)이다. 또한, 우레탄 프리폴리머의 고형분이란, 우레탄 프리폴리머로부터 휘발성의 성분을 제거한 잔분이다.

[0050] 계면활성제로는, 예를 들면, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온 계면활성제 등을 이용할 수 있다. 음이온성 계면활성제로는, 알킬에테르황산에스테르염, 알킬벤젠설폰산염, 설포호박산디알킬에스테르염 등을 들 수 있다. 비이온성 계면활성제로는, 고급알코올 알킬렌옥시드 부가물(폴리옥시알킬렌알킬에테르), 고급알코올 에틸렌옥시드 부가물(폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등), 고급알코올 프로필렌옥시드 부가물, 고급알코올(에틸렌옥시드-프로필렌옥시드) 부가물, 알킬페놀에틸렌옥시드 부가물(폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르 등), 아릴페놀에틸렌옥시드 부가물, 지방산 에틸렌옥시드 부가물, 지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르, 지방산 아미드 에틸렌옥시드 부가물, 장쇄 알킬아민 에틸렌옥시드 부가물, 다가알코올 지방산에스테르 에틸렌옥시드 부가물, 유지의 에틸렌옥시드 부가물, 글리세린 지방산에스테르, 폴리글리세리드, 펜타에리스리톨 지방산에스테르, 소르비톨 지방산에스테르(소르비탄에스테르), 소르비탄에스테르 에틸렌옥시드 부가물, 자당 지방산에스테르, 다가알코올의 알킬에테르, 알카놀아민류의 지방산 아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 고급알코올 알킬렌옥시드 부가물을 적합하게 이용할 수 있다. 본 실시형태에서의 계면활성제의 HLB치는, 우레탄 프리폴리머의 수분산성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 10 ~ 15이고, 보다 바람직하게는 10 ~ 14이고, 더 바람직하게는 11 ~ 13이다.

[0051] 수용성 고분자로는, 예를 들면, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스에테르를 이용할 수 있다. 그 중에서도, 히드록시프로필메틸셀룰로오스를 적합하게 이용할 수 있다. 수용성 고분자의 배합량은, 바람직하게는 우레탄 프리폴리머의 고형분 100질량부에 대해서 1.8량부 이상 3.4질량부 이하이다. 이러한 배합량으로 함으로써, 물 중에서의 O/W형 에멀젼의 응집 상태를 양호하게 유지할 수 있다.

[0052] 다음으로 공정(S40)으로서 수계 우레탄폴리머를 형성하는 공정이 실시된다. 보다 구체적으로는, 우레탄 프리폴리머 수분산체에 대해서, 아민 화합물이 첨가되어 약 10초간 교반된다. 그리고, 성형하기 위해서 몰드 등에 흘려 넣고, 약 40℃에서 12시간 정도 정치하고 가교반응시켜, 수계 우레탄폴리머를 포함하는 성형체를 얻는다. 그리고, 공정(S50)으로서 수계 우레탄폴리머로부터 수분을 제거하는 공정이 실시된다. 보다 구체적으로는, 얻어진 성형체를 수세하는 것 등으로 하고, 약 90℃의 온도에서 열풍건조시켜 우레탄 다공질체가 얻어진다.

[0053] 아민 화합물로는, 활성수소 원자를 분자 중에 2개 이상 가지는 (1분자 중에 1급 및/또는 2급 아미노기를 2개 이상 함유한다) 것이면 특별히 한정되지 않고, 이용할 수 있다. 아민 화합물로는, 예를 들면, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 1,3-디아미노펜탄, 1,5-디아미노펜탄, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,7-디아미노헵탄, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 3,3'-디아미노디프로필아민, 3,3'-메틸이미노 비스프로필아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리에틸렌디아민, N,N'-비스아미노프로필-1,3-프로필렌디아민, N,N'-비스아미노프로필-1,4-부틸렌디아민, 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄, 1,2-비스(3-아미노프로폭시)에탄, 1,4-비스(3-아미노프로폭시)부탄, 2-히드록실아미노프로필아민, 비스-(3-아미노프로필)에테르, 1,3-비스-(3-아미노프로폭시)-2,2-디메틸프로판 등의 지방족 폴리아미드를 들 수 있다. 그

중에서도, 에틸렌디아민을 적합하게 이용할 수 있다.

[0054] 여기서, 폴리우레탄 다공질체의 유연성을 높게 하는 방법의 하나로서 폴리우레탄 다공질체의 밀도를 낮게 하는 것이 생각된다. 우레탄 프리폴리머 수분산체에서의 물의 비율을 많게 하고, 비휘발분 농도를 낮게 함으로써, 폴리우레탄 다공질체의 밀도를 낮게 할 수 있다. 그렇지만, 물의 비율을 많게 하면, O/W형 에멀젼의 응집성이 저하되어, 3차원적 망목 구조를 형성할 수 없는 경우가 있다. 그래서, 본원의 제2의 형태와 관련되는 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법에서는, 수분에 용해되어 증점성을 가지는 수용성 고분자를 우레탄 프리폴리머 수분산체에 첨가하여, 우레탄 프리폴리머 수분산체의 비휘발분 농도를 낮게 함으로써, 저밀도의 폴리우레탄 다공질체를 형성할 수 있다.

[0055] 또한, 본 실시형태에서의 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법에서는, 폴리올 화합물로서 특정의 2종의 폴리올 화합물을 포함한다. 특정의 2종의 폴리올 화합물로는 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올이 있다. 이와 같이 함으로써, 폴리우레탄 다공질체를 부드럽고, 변형하기 쉽게 할 수 있다. 이 때문에, 폴리우레탄 다공질체의 유연성 및 신장성이 향상한다. 이와 같이, 본 실시형태에서의 폴리우레탄 다공질체의 제조 방법에 따르면, 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 제공할 수 있다.

[0056] 실시예

[0057] 이하에서, 실시예를 참조해 본원 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 또한 본원 발명의 범위는, 이것들 실시예의 기재에 의해서 한정해 해석되는 것은 아니다. 또한, 실시예에서, 특히 명기하지 않는 한, 「부」 및 「%」는 질량 기준이다.

[0058] (실시예 1 ~ 실시예 3)

[0059] 표 1에 나타내는 배합량에 기초해 각 성분을 배합하여 우레탄 프리폴리머를 얻었다. 또한 표 1의 성분의 배합량 하에, 우레탄 프리폴리머를 구성하는 성분의 총량에 대한 각 성분의 함유량(질량%)을 나타낸다. 보다 구체적으로는, 폴리올 화합물(A)로서 폴리테트라메틸렌글리콜(상품명 「PTMG1500」, Mitsubishi Chemical Corporation 제, 수평균분자량 : 1500) 및 폴리카프로락톤디올(상품명 「PLACCEL L220AL」, Daicel Corporation 제, 수평균분자량 : 2000), 분자 중에 히드록실기를 2개 이상 가지는 단쇄 디올 화합물(D)로서 3-메틸-1,5-펜탄디올(상품명 「MPD」, Kuraray Co.,Ltd. 제), 이소시아네이트기와 반응성을 가지는 친수성 화합물(C)로서 2,2-디메티롤부탄산(상품명 「DMBA」, Nihon Kasei Co., Ltd. 제), 폴리이소시아네이트 화합물(B)로서 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(상품명 「HDI」, TOSOH CORPORATION 제) 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(상품명 「millionate MT」, TOSOH CORPORATION 제), 용제로서 디메틸포름아미드를, 표 1에 나타내는 비율로 3구 환저플라스크에 배합해 조제했다. 다음에, 80℃에서 3시간 교반하여 우레탄 프리폴리머를 얻었다.

[0060] 다음에, 상기에서 얻어진 우레탄 프리폴리머에 대해서 표 1에 나타내는 배합량에 기초하여, 트리에틸아민, 계면활성제, 소포제, 수용성 셀룰로오스에테르 및 증류수를 배합하여 우레탄 프리폴리머 수분산체를 얻었다. 보다 구체적으로는, 상기에서 얻어진 우레탄 프리폴리머를 70℃ ~ 80℃의 온도로 냉각하고, 중화제로서 트리에틸아민을 첨가하고 15분간 교반을 행했다. 다음에, 상기에서 얻어진 우레탄 프리폴리머를, 비이온성 계면활성제(상품명 「NAROACTY CL-70」, Sanyo Chemical Industries, Ltd., HLB : 11.7) 및 실리콘계 소포제(상품명 「KS-538」, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)를 미리 용해시킨 30℃의 수용액 중에 첨가하고, 호모 믹서로 10분간 교반했다. 그 후, 미리 수용성 셀룰로오스에테르(상품명 「hi METOLOSE 65 SH4000」, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제)를 용해시킨 수용액을 첨가하여 우레탄 프리폴리머 수분산체를 얻었다.

[0061] 상기에서 얻어진 우레탄 프리폴리머 수분산체 100질량부에 대해서, 에틸렌디아민을 10% 포함하는 수용액 1.3질량부를 첨가해 실온 20±5℃의 환경 하에서, 10초간 교반하여 혼합했다. 그 후, 얻어진 혼합물을 성형하기 위해서 몰드에 흘려 넣고, 40℃에서 12시간 정치하고 반응시켜, 수계 우레탄폴리머로 이루어지는 성형체를 얻었다. 다음에, 얻어진 성형체를 수세하고, 90℃에서 건조시켜 우레탄 다공질체를 얻었다.

[0062] (실시예 4 ~ 실시예 5)

[0063] 수용성 셀룰로오스에테르(상품명 「hi METOLOSE 65 SH4000」, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제)의 배합량을 표 2에 나타내는 배합량으로 한 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 우레탄 다공질체를 얻었다.

[0064] (실시예 6)

[0065] 용제를 디메틸포름아미드로부터 디에틸포름아미드로 한 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 우레탄 다공질체를

얻었다.

[0066] (비교예 1)

[0067] 폴리올 화합물로서 폴리카보네이트디올(상품명 「T-4671」, Asahi Kasei Corporation 제, 수평균분자량 : 1000), 에틸렌글리콜(상품명 「EG」, NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. 제), 2,2-디메티롤프로피온산(상품명 「DMPA」, Perstorp제), 폴리이소시아네이트 화합물로서 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(상품명 「HDI」, TOSOH CORPORATION 제), 용제로서 디메틸포름아미드를, 표 2에 나타내는 비율로 3구 환저플라스크에 배합해 조제했다. 다음에, 80℃에서 3시간 교반하여 우레탄 프리폴리머를 얻었다.

[0068] 상기에서 얻어진 우레탄 프리폴리머를 80℃로 가열하고, 중화제로서 트리에틸아민을 첨가하고 15분간 교반을 행했다. 다음에, 상기에서 얻어진 우레탄폴리머를, 비이온성 계면활성제(상품명 「ADEKA TOL TN-100」, Asahi Denka Kogyo K.K. 제, HLB : 13.8)을 미리 용해시킨 27℃의 수용액 중에 첨가하고, 2분간 교반을 더 행했다. 다음에, 중화제 및 계면활성제를 첨가한 우레탄 프리폴리머를 증류수에 가하고, 호모 믹서로 5분간 교반을 행하여 우레탄 프리폴리머 수분산체를 얻었다.

[0069] 상기에서 얻어진 우레탄폴리머 수분산체 100중량부에 대해서, 에틸렌디아민 1.5질량부를 첨가하고, 실온 20±5℃의 환경 하에서, 10초간 교반해 혼합했다. 그 후, 얻어진 혼합물을 성형하기 위해서 몰드에 흘려 넣고, 실온 20±5℃의 환경 하에서 12시간 정치하고 반응시켜, 수계 우레탄폴리머로 이루어지는 성형체를 얻었다. 다음에, 얻어진 성형체를 수세하고, 80℃에서 건조시켜 우레탄 다공질체를 얻었다.

[0070] 실시예, 비교예에 의해 얻어진 우레탄 다공질체를, 하기 방법에 따라, 밀도, 인장 강도, 100% 모듈러스, 신장율을 측정했다.

[0071] (1) 밀도

[0072] 얻어진 우레탄 다공질체로부터, 50 ㎜×50㎜×3 ㎜의 크기의 시험편을 잘라, 시험편의 질량을 측정했다. 시험편의 질량으로부터 우레탄 다공질체의 밀도(g/㎤)를 산출했다.

[0073] (2) 인장 강도

[0074] 인장 강도는, JIS K 6301에 준해 측정했다. 보다 구체적으로는, 얻어진 우레탄 다공질체로부터, 종 60 ㎜×횡 10 ㎜×두께 2 ㎜의 크기의 시험편을 잘라, 오토그래프〔Shimadzu Corporation 제, 제품번호 : AGS-50D〕를 이용하여 측정했다. 인장 방향이 시험편의 종방향으로 되도록 측정을 행하고, 시험편이 파단한 경우의 강도를 이용하여 이하의 식에 기초해 인장 강도(N/㎟)를 산출했다. 〔인장 강도(N/㎟)〕=〔파단 강도(N)〕/〔시험편의 단면적(㎟)〕

[0075] (3) 100% 모듈러스

[0076] 100% 모듈러스는, JIS K 6301에 준해 측정했다. 보다 구체적으로는, 얻어진 우레탄 다공질체로부터, 종 60 ㎜×횡 10 ㎜×두께 2 ㎜의 크기의 시험편을 잘라, 오토그래프〔Shimadzu Corporation 제, 제품번호 : AGS-50D〕를 이용하여 측정했다. 인장 방향이 시험편의 종방향으로 되도록 측정을 행하고, 시험편이 100% 신장 때의 강도를 이용하여 이하의 식에 기초해 100% 모듈러스(N/㎟)를 산출했다. 〔100% 모듈러스(N/㎟)〕=〔시험편이 100% 신장 시의 강도(N)〕/〔시험편의 단면적(㎟)〕

[0077] (4) 신장율

[0078] 신장율은, JIS K 6301에 준해 측정했다. 보다 구체적으로는, 얻어진 우레탄 다공질체로부터, 종 60 ㎜×횡 10 ㎜×두께 2 ㎜의 크기의 시험편을 잘라, 오토그래프〔Shimadzu Corporation 제, 제품번호 : AGS-50D〕를 이용하여 측정했다. 인장 방향이 시험편의 종방향으로 되도록, 표선 20 ㎜로 측정을 행하고, 시험편이 파단한 경우의 신장을 이용하여 이하의 식에 기초해 신장율(%)을 산출했다. 〔신장율(%)〕=(〔파단시의 표선간의 길이(㎜)〕-〔표선 거리(㎜)〕)/〔표선 거리(㎜)〕×100

[0079] 실시예(실시예 1 ~ 실시예 5) 및 비교예의 배합을 표 1 ~ 표 3에 나타낸다. 또한, 각각의 각 평가 항목의 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

표 1

성분명			단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3
우레탄프리폴리머 수분산체	우레탄프리폴리머	폴리테트라메틸렌글리콜	질량부	385.69 (43.4%)	434.77 (44.0%)	289.67 (29.3%)
		폴리카프로락톤디올		111.27 (12.5%)	126.02 (12.8%)	289.67 (29.3%)
		3-메틸-1,5-펜탄디올		83.60 (9.4%)	94.18 (9.5%)	90.20 (9.1%)
		2,2-디메티롤부탄산		14.35 (1.6%)	16.16 (1.6%)	15.48 (1.6%)
		1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트		161.00 (18.1%)	211.71 (21.4%)	202.77 (20.5%)
		4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트		133.31 (15.0%)	105.02 (10.6%)	100.58 (10.2%)
		디메틸포름아미드		150.0	150.0	150.0
		디에틸포름아미드		-	-	-
	트리에틸아민			10.8	12.1	11.6
	비이온성 계면활성제			155.0	155.0	155.0
	실리콘계 소포제			6.2	6.2	6.2
	수용성 셀룰로오스에테르			23.6	23.6	23.6
	증류수			4820.5	4820.5	4820.5
폴리에테르폴리올／폴리카프로락톤폴리올(질량비)				3.47	3.45	1.00

[0080]

표 2

성분명			단위	실시예 4	실시예 5	실시예 6
우레탄프리폴리머 수분산체	우레탄프리폴리머	폴리테트라메틸렌글리콜	질량부	434.77 (44.0%)	434.77 (44.0%)	434.77 (44.0%)
		폴리카프로락톤디올		126.02 (12.8%)	126.02 (12.8%)	126.02 (12.8%)
		3-메틸-1,5-펜탄디올		94.18 (9.5%)	94.18 (9.5%)	94.18 (9.5%)
		2,2-디메티롤부탄산		16.16 (1.6%)	16.16 (1.6%)	16.16 (1.6%)
		1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트		211.71 (21.4%)	211.71 (21.4%)	211.71 (21.4%)
		4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트		105.02 (10.6%)	105.02 (10.6%)	105.02 (10.6%)
		디메틸포름아미드		150.0	150.0	-
		디에틸포름아미드		-	-	150.0
	트리에틸아민			12.1	12.1	12.1
	비이온성 계면활성제			155.0	155.0	155.0
	실리콘계 소포제			6.2	6.2	6.2
	수용성 셀룰로오스에테르			18.0	33.5	23.6
	증류수			4820.5	4820.5	4820.5
폴리에테르폴리올／폴리카프로락톤폴리올(질량비)				3.45	3.45	3.45

[0081]

표 3

성분명			단위	비교예1
우레탄프리폴리머 수분산체	우레탄프리폴리머	폴리카보네이트디올	질량부	664.39 (67%)
		에틸렌글리콜		29.09 (3%)
		2,2-디메티롤프로피온산		15.02 (2%)
		1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트		279.04 (28%)
		디메틸포름아미드		50
	트리에틸아민			12.46
	비이온성 계면활성제			50.0
	증류수			3193.68

[0082]

표 4

평가항목	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1
밀도	g/cm^3	0.20	0.19	0.21	0.21	0.20	0.20	0.25
인장강도	N/mm^2	0.26	0.34	0.20	0.20	0.24	0.22	0.76
100% 모듈러스	N/mm^2	0.06	0.07	0.05	0.05	0.06	0.05	0.23
신장률	%	444	452	478	440	452	433	347

[0083]

[0084] 표 4의 평가 결과로부터 알 수 있듯이, 폴리올 화합물로서 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤폴리올을 포함하는 실시예 1 ~ 실시예 6에서는, 상기 이외의 폴리올 화합물을 포함하는 비교예 1과 비교하여, 우레탄 다공질체의 단단함을 나타내는 지표인 100% 모듈러스가 낮아져, 부드러워지고 있다. 또한, 밀도 및 인장 강도도 마찬가지로, 실시예 1 ~ 실시예 6에서는 낮아지고 있는 것을 알 수 있다. 실시예 1 ~ 실시예 6에서는, 비교예 1과 비교하여, 우레탄 다공질체의 변형하기 쉬움을 나타내는 지표인 신장율이 향상되어, 변형하기 쉬워진다. 이상의 결과로부터, 실시예 1 ~ 실시예 6의 우레탄 다공질체는, 부드러움과 변형하기 쉬움을 양립한, 유연성 및 신장성

이 우수한 우레탄 다공질체라고 말할 수 있다.

[0085] 또한, 방향족 폴리이소시아네이트의 우레탄 프리폴리머에서의 함유량이, 9질량% ~ 15질량%인 실시예 1 ~ 실시예 3에서는, 비교예 1과 비교하여, 100% 모듈러스가 낮아짐과 동시에, 신장율이 커진다. 또한, 수용성 셀룰로오스 에테르의 배합량을 바꾼 실시예 2, 실시예 4 및 실시예 5에서도, 비교예 1과 비교하여, 100% 모듈러스가 낮아짐과 동시에, 신장율이 커진다. 또한, 우레탄 프리폴리머를 형성할 때에 이용하는 유기용제를 디에틸포름아미드로 한 실시예 6에서도, 비교예 1과 비교하여, 100% 모듈러스가 낮아짐과 동시에, 신장율이 커진다.

[0086] 이와 같이, 본원의 우레탄 다공질체에 따르면, 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 제공할 수 있다.

[0087] 이번 개시된 실시형태는 모든 점에서 예시이고, 어떠한 면으로부터도 제한적인 것은 아니라고 이해되는 것이 당연하다. 본 발명의 범위는 상기한 설명이 아니라, 청구의 범위에 의해서 규정되어 청구의 범위와 균등의 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.

산업상 이용가능성

[0088] 본원의 폴리우레탄 다공질체는 높은 유연성 및 신장성을 가지는 폴리우레탄 다공질체를 제공하는 것이 요구되는 분야에서 특히 유리하게 적용될 수 있다.

도면

도면1