

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <i>C08L 75/04</i> (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년09월20일 10-0581663 2006년05월12일	
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-1998-0061575 1998년12월30일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2000-0045063 2000년07월15일
(73) 특허권자	에스케이케미칼주식회사 경기 수원시 장안구 정자동 600번지		
(72) 발명자	최현돈 경기도 오산시 수청동 11 주공아파트 107동 307호		
	김득수 경기도 수원시 장안구 파장동 산 150번지 궁전아파트 에이동 503호		
	이태웅 경기도 수원시 권선구 권선동 1235 풍림아파트 303동 204호		
	박남식 경기도 수원시 장안구 정자동 600번지		
	김대용 경기도 수원시 장안구 율전동 319 신일아파트 101동 206호		
	고법진 경기도 수원시 장안구 파장동 579-12 3동 1반202호		
(74) 대리인	송만호 유미특허법인		

심사관 : 홍성란

(54) 신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물_

요약

0.20-0.30g/cc의 저밀도를 나타내면서도 제반 물성이 우수한 신발 중창을 제공할 수 있는 폴리우레탄 수지 조성물을 제공하기 위한 것으로 혼합 폴리올, 물, 경화제 및 팽창성 미세구형 유기 충진물을 포함하는 폴리올 혼합물, 및 이소시아네이트 반응기 말단을 포함하는 프리폴리머(prepolymer)를 포함하는 신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물을 제공한다. 여기서, 상기 혼합 폴리올은 70-98중량%의 폴리에스테르 폴리올, 0-20중량%의 폴리에테르 폴리올, 0.2-30중량%의 폴리머 폴리올을 포함하며, 상기 혼합 폴리올의 관능도(functionality)가 2.0-2.5이고 평균 분자량이 500-5000인 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

산업상 이용 분야

본 발명은 신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 신발 중창의 밀도를 0.20~0.30g/cc로 낮추면서 인열 저항(split tear)이 우수한 저밀도 신발용 폴리우레탄 수지 조성물에 관한 것이다.

종래 기술

근래 신발의 디자인이 화려해지고 기능성이 강조되면서 기계적 강도 및 성형성이 우수하면서 생산에 따른 경제적 장점이 있는 폴리우레탄 수발포(水發泡) 시스템이 신발의 창(sole) 특히, 중창(midsole)용으로 많이 적용되어 왔다.

현재 신발에 적용되고 있는 우레탄 중창 재료의 밀도는 약 0.30~0.38g/cc로써 최근의 신발 경량화 추세를 고려할 때 중창의 저밀도화가 시급한 실정이다.

중창의 저밀도화를 달성하기 위한 방법으로 발포제인 물의 양을 증가시켜 발포량을 늘리는 방법이 있으나 발포량의 증가와 함께 폼(foam) 내부 셀(cell)의 크기가 불규칙하게 커지면서 기계적 물성이 저하되는 문제점이 함께 수반된다. 따라서 발포제인 물의 양의 조절과 함께 폴리머의 근본적인 구조 변경 또는 원료의 변경이 요구된다.

폴리머의 구조 변경을 통한 저밀도화의 방법으로 폴리에테르(polyether) 타입의 폴리올(polyol)을 이용한 저비중화 기술이 많이 검토되었다. 그러나 폴리에테르 타입의 폴리올을 이용할 경우 저온 굴곡성이 뛰어나지만 전반적인 물성이 낮아 신발 중창에 적용하는데 한계가 있다. 또한 폴리에스테르(polyester) 폴리올을 사용할 경우 인장 강도, 파단시의 신율, 내마모성이 폴리에테르 폴리올에 비해 우수한 것으로 알려져 있다(J. of Elastomer and Plastics, Vol. 26, 327).

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 0.20~0.30g/cc의 저밀도를 나타내면서도 물성이 우수한 신발 중창을 제공할 수 있는 폴리우레탄 수지 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 혼합 폴리올, 물, 경화제 및 팽창성 미세구형 유기 충진물을 포함하는 폴리올 혼합물과 이소시아네이트 반응기 말단을 포함하는 프리폴리머(prepolymer)로 구성되는 신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물로서, 상기 혼합 폴리올은 70~98중량%의 폴리에스테르 폴리올, 0~20중량%의 폴리에테르 폴리올 및 0.2~30중량%의 폴리머 폴리올(polymer polyol)을 포함하며, 상기 혼합 폴리올의 관능도(functionality)가 2.0~2.5이고 분자량이 500~5000인 신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물을 제공한다.

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

신발 중창의 밀도를 0.20~0.30g/cc로 낮추기 위해 팽창성 미세 구형 유기 충진물을 보조 발포제로 사용하였고, 저밀도화에 따른 물성 저하를 개선하기 위해 폴리머 구조를 이루는 폴리올 성분을 개선하였다.

신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물은 이소시아네이트 반응기가 말단에 위치한 프리폴리머(P액)와 이소시아네이트와 반응할 수 있는 활성 수소 반응기를 보유하고 있는 폴리올 혼합물(R액)으로 구성되어 있다. 상기 폴리올 혼합물 반응성기(활성 수소기:-OH기)와 프리폴리머 반응성기(이소시아네이트기:-NCO)의 몰비는 1:0.9~1.1 사이가 바람직하다.

본 발명에 사용되는 이소시아네이트 반응기 말단 프리폴리머(P액)는 유기 디이소시아네이트류와 폴리올을 반응시켜 제조한 것으로서, NCO%가 18-24%인 것이 바람직하다. 상기 유기 디이소시아네이트로는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 카보디이미드변성 디이소시아네이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 그 중에서도 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트를 단독으로 사용하거나 카보디이미드변성 디이소시아네이트를 혼합하여 사용하는 것이 경제성 및 저장 안정성 측면에서 유리하다.

상기 폴리올 혼합물(R액)에 포함되는 폴리올은 혼합 폴리올로서, 폴리에스테르 폴리올과 폴리머 폴리올을 혼합하여 제조하거나, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 및 폴리머 폴리올을 혼합하여 제조한다. 혼합 폴리올의 관능도는 2.0-2.5이고, 평균 분자량은 500-5000이며, 사용량은 폴리올 혼합물(R액)의 80-90중량%이다.

상기 폴리에스테르 폴리올은 상기 혼합 폴리올의 70-98중량%, 폴리에테르 폴리올은 상기 혼합 폴리올의 0-20중량%로 사용되며, 폴리머 폴리올은 상기 혼합 폴리올의 0.2-30중량%로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 폴리에스테르 폴리올을 70중량% 미만으로 사용할 경우 발포체의 셀(cell) 크기가 불규칙해져서 신발 중창의 물성이 저하되는 문제점이 발생한다. 폴리에테르 폴리올은 신발 중창의 저온 특성을 향상시키는 작용을 하므로 폴리에스테르 폴리올을 단독으로 사용할 때보다 폴리에스테르 폴리올과 폴리에테르 폴리올의 혼합물을 사용하는 경우 저온 굴곡성을 향상시킬 수 있다. 폴리에테르 폴리올을 상기 혼합 폴리올의 20중량%를 초과하여 사용할 경우 신발 중창의 인장강도, 파단시의 신율, 내마모성 등의 전반적인 물성이 저하되며, 신발 중창 성형시 성형성이 나빠질 우려가 있다. 폴리머 폴리올은 신발 중창의 강도를 증가시키는데 효과가 있다. 특히 인열 저항(split tear)을 증가시키는데 효과가 있으며, 발포시 기포벽 열림(cell openness)을 증가시킴으로써 성형 후 수축을 방지하여 안정된 폼(foam)을 얻을 수 있다. 폴리머 폴리올이 상기 혼합 폴리올의 0.2중량% 미만일 경우 인열 저항의 증가 효과가 충분하지 않고, 30중량%를 초과하여 사용할 경우 폴리에테르 폴리올의 경우와 같이 전반적인 물성 저하 및 성형성이 나빠지게 된다.

폴리에스테르 폴리올은 아디픽산, 아젤라익산, 숙신산, 말론산 등의 지방족 이염기산과 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜탄글리콜 등의 비환형 글리콜을 반응시켜 만들 수 있다. 폴리에스테르 폴리올의 관능도(f)를 증가시키기 위해 트리메틸올프로판 또는 글리세롤을 사용하기도 한다.

폴리에테르 폴리올은 다가알콜과 알킬렌옥사이드의 중합반응을 통해서 얻어지는데, 이때 사용되는 다가알콜로는 에텔렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올 1,2-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판 등이 있으며, 알킬렌옥사이드로는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다. 폴리에테르 폴리올은 상기한 방법외에도 테트라하이드로퓨란으로부터도 제조될 수 있다. 상기한 방법들로 제조되는 폴리에테르 폴리올로는 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리옥시부틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등이 있다.

폴리머 폴리올은 상기와 같이 제조된 폴리에테르 폴리올에 고분자(polymer)가 분산되어 있는 상태의 폴리올이다. 상기 고분자는 모노머(monomer)로서 아크릴로니트릴, 스티렌, 아크릴산에스테르, 또는 비닐아세테이트, 비닐클로라이드 등과 같은 비닐계 모노머 등을 사용하여 단독으로 중합 또는 공중합하거나, 상기 유기 디이소시아네이트와 에틸렌디아민, 톨루엔디아민, 디아미노디페닐메탄 등의 디아민을 반응시켜 제조한다. 상기 고분자는 일정한 크기의 입자가 되어 안정한 상태로 폴리에테르 폴리올에 분산되어 존재하게 되며, 폴리에테르 폴리올 중의 고분자의 비율은 20-50%이다. 상업적으로 유통되는 폴리머 폴리올은 주로 아크릴로니트릴과 스티렌 모노머를 공중합시키거나 비닐계 모노머를 공중합시켜 폴리에테르 폴리올에 분산시킨 것으로 상기 모노머와의 비율이나 폴리에테르 폴리올 내의 고분자 농도에 따라 여러 종류의 제품으로 나누어진다.

물은 주발포제로 사용되는 것으로 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지 조성물의 밀도를 조절하는 역할도 겸한다. 물의 사용량은 상기 프리폴리머의 NCO%에 따라 달라지는데, NCO%가 22%일 경우, 폴리올 혼합물의 0.5-2.5중량%가 적당하다. 0.5중량% 이하로 사용될 경우 발포량이 적어 신발 중창의 밀도가 증가하게 되며, 2.5중량% 이상을 사용할 경우 폼(foam)을 구성하는 내부 셀(cell)의 크기가 불균일하고 과다하게 커지게 되어 신발 중창의 물성이 저하된다.

경화제로는 체인 익스텐더(chain extender) 역할을 수행할 수 있는 디올류(diol)를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 디올류로는 비환형글리콜인 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜탄글리콜 등이 있다. 바람직하게는 에틸렌글리콜을 사용하며, 사용량은 폴리올 혼합물(R액)의 5-12중량%가 바람직하다. 사용량이 5중량% 미만일 경우 신발 중창의 표면 경도가 낮아지게 되어 내마모성이 저하되고, 겉창(outsole)과의 접착력 등 후공정에 문제가 발생할 우려가 크고, 12중량%를 초과할 경우 경도가 너무 높아 착용감이 저하되는 단점이 발생한다.

팽창성 미세구형 유기 충진물은 보조 발포제로 사용되는 것이며, 아크릴로니트릴과 비닐리덴 클로라이드의 공중합 고분자로 된 쉘(shell)이 이소 부탄을 둘러싼 형태이다. 상기 이소 부탄은 상온에서는 쉘로부터의 압력으로 인해 액상으로 존재하다가 외부에서 열이 공급되면 고분자 쉘이 연화되면서 이소 부탄이 기화한다. 그 결과로 유기 충진물의 부피는 열이 공급되기 전에 비해 약 60배 정도로 팽창한다. 이때, 유기 충진물을 발포시키기 위해 공급되는 열은 이소시아네이트와 물과의 발포 반응을 통해서 얻어지므로 별도로 외부에서 공급할 필요가 없다. 열에 의해 팽창된 유기 충진물은 셀의 웰(well)을 이루고 있는 구조체, 즉 폴리우레탄 수지와 같이 팽창성 미세구형 유기충진물을 보조 발포제로 사용함으로써 신발 중창의 저밀도화를 이를 수 있다. 상기 유기 충진물로는 상업적으로 유통되는 제품을 사용할 수 있으며, 그 예로는 Akzo noble사의 Expancel 093 DU를 들 수 있다. 유기 충진물의 사용량은 폴리올 혼합물의 0.1-5중량%인 것이 바람직하다. 사용량이 0.1중량% 미만일 경우 신발 중창의 밀도 저하 효과가 충분하지 않고, 사용량이 5중량%를 초과할 경우 밀도 저하 효과는 충분하지만 물성을 저하시킬 수 있다.

이외에도 폴리올 혼합물(R액)은 기타 첨가제로서 내열화성 및 내후성을 위한 안정제, 곰팡이 발생 방지를 위한 방균제, 기포의 크기 및 형태를 조절하기 위한 정포제 또는 조색을 위한 안료 등을 더욱 포함할 수 있다. 상기 안정제는 폴리올 혼합물의 1-2중량%, 상기 방균제는 폴리올 혼합물의 0.1-0.3중량%, 상기 정포제는 폴리올 혼합물의 0.1-1.0중량%로 사용되는 것이 바람직하다.

다음은 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1-3 및 비교예 1-2

가. 이소시아네이트 반응기 말단을 포함하는 프리폴리머(P액)의 제조

20ℓ의 반응기에 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 65중량%, 카보디이미드 변성 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 5중량%를 먼저 넣은 후 교반하면서 폴리에스테르 폴리올[수산기자(OHV)=58, f=2.1] 30중량%를 투입하였다. 반응 온도를 80℃로 유지하면서 서서히 교반하였다. 약 90분간 반응을 시킨 후 샘플을 채취하여 NCO%를 측정하고, NCO%를 22%로 보정한 후 토출하였다. 토출한 P액을 발포기의 P 원액 탱크에 넣은 후 약 40±3℃로 유지시켰다.

나. 활성 수소 반응기를 보유하는 폴리올 혼합물(R액)의 제조

표 1의 각각의 원료를 20ℓ의 반응기에 넣은 후 핸드 믹서를 이용하여 충분히 혼합시킨 후 발포기의 R 원액 탱크에 넣은 후 약 40±3℃로 유지시켰다.

[표 1]

원료	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
폴리올-a	82.65	87.75	86	83.6	82.65
폴리올-b	4.35	0	0	4.4	4.35
폴리올-c	2	6	18	0	0
에틸렌글리콜	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
물	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
유기 충진제	1.0	0.25	2	0	1.0
안정제	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
방균제	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
정포제	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

* 폴리올-a: 폴리에스테르 폴리올(OHV=56, f=2.1)

* 폴리올-b: 폴리에테르 폴리올(OHV=56, f=2.0)

* 폴리올-c: 폴리머 폴리올(OHV=30, f=3.0)

* 유기 충진제: Expancel 093 DU(Akzo nobel사)

* 단위: 중량%

상기 제조한 P액과 R액을 발포기 내에서 혼합하고, 하기한 발포 조건으로 발포시킨 후, 시편의 물성을 측정하여 표 2에 나타내었다.

발포기 제조업체: 고려자동화

원액 온도: $40 \pm 3^\circ\text{C}$

원액 탱크용량 및 구성: P액 40ℓ, R액 40ℓ, 70rpm 정속으로 교반

원액 사용량: P액 20ℓ, R액 20ℓ

혼합 임펠러(mixing impeller) 속도: 6,000rpm

물성 측정용 시편 몰드(mold): 10cm×20cm×1cm

시편 몰드 온도: $55 \pm 3^\circ\text{C}$

시편 작업 NCO/OH 비: 0.97

시편 작업: 과발포량(바리)이 균일하게 1.0(g)이 배출되도록 조절하여 발포시킴

시편 탈형 시간: 3분

[표 2]

물성	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
성형 비중	0.262	0.278	0.233	0.32	0.257
경도 (Shore A)	59	63	59	63	59
인장 강도 (kg/cm ²)	29.6	33.5	30.1	33.7	29.2
신율(%)	392	412	357	442	385
인열 저항 (split tear) (kgf)	2.76	2.95	2.86	2.78	2.60

상기 표 2에서 보이는 바와 같이, 시편의 성형 비중이 저밀도인 0.2-0.30g/cc이면서 경도, 인장 강도, 신율 등의 물성이 우수하며, 폴리머 폴리올을 사용할 경우 인열 저항이 우수해짐을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 폴리우레탄 수지 조성물은 신발 중창의 밀도를 0.20-0.30g/cc로 저하시킬 수 있으면서도 제반 물성이 우수한 신발 중창을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) i) 폴리에스테르 폴리올 70-98 중량%, 폴리에테르 폴리올 0-20 중량%, 및 폴리머 폴리올 0.2-30 중량%를 포함하며, 관능도(functionality)가 2.0-2.5이고, 평균 분자량이 500-5000인 혼합 폴리올 80-90중량부, ii) 물 0.5-2.5중량부, iii) 경화제 5-12 중량부, 및 iv) 팽창성 미세구형 유기 충진물 0.1-5.0 중량부를 포함하는 폴리올 혼합물, 및

(B) 이소시아네이트 반응기 말단을 갖는 프리폴리머(prepolymer)를 포함하고,

상기 (A) 폴리올 혼합물과 (B) 프리폴리머의 몰비가 1: 0.9-1.1인 신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물을 발포시키면 성형 밀도가 0.20-0.30g/cc인 폴리우레탄 폼(foam)을 얻는 것을 특징으로 하는 신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 팽창성 미세 구형 유기 충진물은 아크릴로니트릴과 비닐리덴 클로라이드의 공중합 고분자로 된 쉘(shell)이 이소 부탄을 둘러싼 형태인 것을 특징으로 하는 신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기 폴리에스테르 폴리올은 아디피산, 아젤라익산, 숙신산 및 말론산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 이염기 산과 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜탄글리콜, 트리메틸올프로판 및 글리세롤로 이루어진 군으로부터 선택되는 비환형 글리콜을 반응시켜 얻어지는 것이고,

상기 폴리에테르 폴리올은 에텔렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올 1,2-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세롤 및 트리메틸올프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다가알콜과 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 및 부틸렌옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 알킬렌옥사이드의 중합반응으로 얻어지는 것이며,

상기 폴리머 폴리올은 상기와 같이 제조된 폴리에스테르 폴리올에 아크릴로니트릴, 스티렌, 비닐클로라이드 및 아크릴산에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 모노머를 단독 중합 또는 공중합하여 얻어지는 고분자를 분산시켜 제조되거나, 상기와 같이 제조된 폴리에테르 폴리올에 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 및 카보디이미드변성디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 디이소시아네이트와 에틸렌디아민, 톨루엔디아민 및 디아미노디페닐메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 디아민을 반응시켜 얻어지는 고분자를 분산시켜 제조되는 것인

신발 중창용 폴리우레탄 수지 조성물.