



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월14일  
 (11) 등록번호 10-0803856  
 (24) 등록일자 2008년02월05일

(51) Int. Cl.

C08J 9/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0002643  
 (22) 출원일자 2002년01월17일  
 심사청구일자 2006년08월30일  
 (65) 공개번호 10-2002-0062180  
 (43) 공개일자 2002년07월25일  
 (30) 우선권주장

09/764,682 2001년01월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

WO 2000-2940 A

WO 2000-18817 A

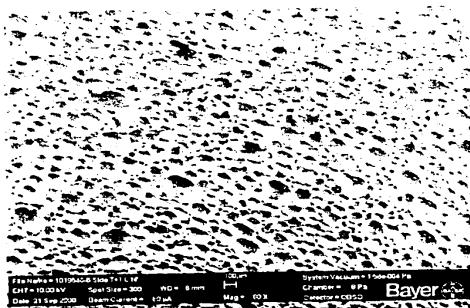
전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 좌승관

(54) 구두 구성 성형품 제조에 적합한, 이산화탄소로 발포된 저밀도의 연질 미세다공성 엘라스토머

**(57) 요 약**

경량 구두창 성형품으로 사용하기 적합한 미세다공성 폴리우레탄 연질 포ーム은 이산화탄소를 이소시아네이트-초기 중합체 기재 미세다공성 폴리우레탄 포ーム 제제의 수지측 또는 이소측 중의 어느 하나 또는 둘 다에 용해시켜 제조된다. 얻어진 포ーム은 동일한 기본 배합 및 밀도를 갖는 전적으로 물로 발포된 포ーム과 비교하였을 때 보다 균일한 기포 구조 및 향상된 물리적 성질을 갖는다. 이 포ーム의 경도는 CO<sub>2</sub>로 발포된 포ーム의 우레아 경질 세그먼트 함량이 보다 적음에도 불구하고, 물로 발포된 포ーム의 경도보다 구두창, 특히 중간창용으로 더욱 적합하다.

**대표도 - 도1**

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- A) 1) 이소시아네이트 관능성 성분;
- 2) 2a) 2 내지 4 사이의 이론 관능가를 갖는 1종 이상의 히드록시 관능성  
폴리올,
- 2b) 300 Da 미만의 분자량을 갖는 연쇄연장제,
- 2c) 300 Da 미만의 분자량을 갖는 가교결합제,  
를 포함하는 이소시아네이트 반응성 성분,
- 3) 우레탄 촉진 촉매 및 물이 또한 존재할 경우 이소시아네이트-물 발포 반응용 촉매,
- 4) 200  $\mu\text{m}$  미만의 평균 직경을 갖는 안정한 기포를 형성하는데 효과적인  
계면활성제  
를 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계,
- B) 0.1 g/cm<sup>3</sup> 내지 0.75 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 미세다공성 폴리우레탄 포ーム을 형성하는데 적합한 일정량의 발포제  
를 제공하는 단계  
를 포함하고, 상기 발포제가 상기 이소시아네이트 관능성 성분 A에, 상기 이소시아네이트 반응성 성분 B에, 또는  
성분 A 및 성분 B 모두에 용해된 이산화탄소 및 소량의 물을 포함하며, 이 때 소량의 물은 용해된 CO<sub>2</sub>를 함  
유하지 않는 동일한 제제로부터 동일한 밀도를 갖는 전적으로 물로 발포된(all-water-blown) 미세다공성 엘라스  
토미를 제조하는데 필요한 물의 양의 50 중량% 미만인, 0.1 g/cm<sup>3</sup> 내지 0.75 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 미세다공성 연  
질 폴리우레탄 포ーム의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 물이 발포제로서 첨가되지 않는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 폴리올이 2000 Da보다 큰 분자량 및 0.020 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 저  
불포화 폴리에테르 폴리올인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 폴리올로서 사용된 약 1000 Da보다 큰 당량을 갖는 모든 폴리옥시알킬렌 폴리올이 0.020 meq/g  
미만의 불포화도를 갖는 저 불포화 폴리올인 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 미세다공성 포ーム이 0.50 g/cm<sup>3</sup> 미만의 밀도 및 애스커(Asker) C 척도 상에서 60 이상의 경  
도를 갖는 것인 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 미세다공성 포ーム이 0.35 g/cm<sup>3</sup> 미만의 밀도를 갖고 애스커 C 척도 상에서 20 이상의 경  
도를 갖는 것인 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 성분 2) 중의 모든 폴리올의 전체 중량의 50 중량% 이상이 폴리에스테르 폴리올인 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 미세다공성 포옴이  $0.35 \text{ g/cm}^3$  미만의 밀도 및 애스커 C 척도 상에서 60보다 큰 경도를 갖는 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 사용된 모든 폴리올이  $0.010 \text{ meq/g}$  미만의 불포화도를 갖는 폴리에테르 폴리올인 방법.

**청구항 10**

이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트 반응성 성분을 우레탄 반응 촉매 및 기포 안정화 계면활성제 존재 하에 반응시켜 제조하고, 미세다공성 포옴의 기포 구조가  $200 \mu\text{m}$  미만의 평균 직경을 갖는 기포들의 균일한 기포 구조인 것을 특징으로 하고, 상기 기포가 이산화탄소 기체로 채워지고, 그 대부분이 이소시아네이트/물 발포 반응으로부터 유도되지 않았을 뿐만 아니라 또한 상기 이소시아네이트 성분 및 상기 이소시아네이트 반응성 성분을 혼합시키는데 사용된 믹스 헤드로 전달되지도 않았고, 이소시아네이트 성분 또는 이소시아네이트 반응성 성분 중의 1종 이상 중에 용해된 이산화탄소로부터 유도된,  $0.75 \text{ g/cm}^3$  미만의 밀도를 갖고 높은 기포 균일성을 나타내는 저밀도의 연질 폴리우레탄 미세다공성 포옴.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 평균 기포 직경이  $100 \mu\text{m}$  미만인 미세다공성 포옴.

**청구항 12**

제10항에 있어서,  $0.50 \text{ g/cm}^3$  미만의 밀도 및 애스커 C 척도 상에서 60보다 큰 경도를 갖는 미세다공성 포옴.

**청구항 13**

제10항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 성분이 1000 Da보다 큰 당량 및  $0.020 \text{ meq/g}$  미만의 불포화도를 갖는 1종 이상의 저 불포화 폴리에테르 폴리올을 포함하는 미세다공성 포옴.

**청구항 14**

제10항에 있어서, 폴리에테르 폴리올이 상기 이소시아네이트 반응성 성분 중에 사용되고, 이 폴리에테르 폴리올의 당량이 1000 Da보다 클 때 모든 폴리에테르 폴리올이  $0.010 \text{ meq/g}$  미만의 불포화도를 갖는 미세다공성 포옴.

**청구항 15**

제10항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 성분이 1종 이상의 중합체 폴리올을 포함하는 미세다공성 포옴.

**청구항 16**

제14항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 성분이 1종 이상의 중합체 폴리올을 포함하는 미세다공성 포옴.

**청구항 17**

제10항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 성분이 폴리에스테르 폴리올을 포함하고, 상기 미세다공성 포옴의 경도가 애스커 C 척도 상에서 60보다 큰 미세다공성 포옴.

**청구항 18**

제1항 기재의 방법에 의해 제조된 미세다공성 포옴을 포함하는 구두창 성형품.

**청구항 19**

제10항 기재의 미세다공성 포옴을 포함하는 구두창 성형품.

**청구항 20**

제14항 기재의 미세다공성 포옴을 포함하는 구두창 성형품.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 본 발명은 특히 성형된 구두창, 안창 및 중간창의 제조에 적합한 저밀도의 연질 미세다공성 엘라스토머에 관한 것이다.
- <4> 신발, 특히 운동용 신발을 위한 충격흡수용 신발창은 일반적으로 EVA(에틸렌비닐아세테이트) 미세다공성 포ーム으로부터 제조된다. 이 포ーム의 가공처리는 간단하지 않고 포ーム 그자체도 최적의 특성을 갖지 못한다. 그러나, 상기 포ーム은 매우 낮은 밀도 범위, 즉  $0.1 \text{ g/cm}^3$  내지  $0.35 \text{ g/cm}^3$ 에서 이용할 수 있기 때문에 계속해서 사용되고 있다.
- <5> 폴리우레탄 중합체는 일반적으로 EVA 중합체보다 우수한 물리적 성질을 나타낸다. 그러나, 저밀도의 폴리우레탄 미세다공성 포ーム을 성형하고자 할 때 수많은 어려움들이 발생된다. 최종 용도에 필요한 경도 때문에, 상당량의 저분자량 연쇄연장제가 요구된다. 물로 발포된 이전의 미세다공성 포ーム에서는, 생성된 우레아의 짙은 세그먼트들이 제제에 열등한 가공성을 부여하여, 성형품에 수축 및 분할을 모두 야기시킨다. 특히 다른 유사한 비다공성 중합체의 우수한 특성들을 고려할 때 물리적 성질도 또한 포함된다. 이들 문제점들은 저밀도( $<0.75 \text{ g/cm}^3$ )의 폴리우레탄 미세다공성 포ーム, 보다 구체적으로는 매우 낮은 밀도( $<0.35 \text{ g/cm}^3$ )의 폴리우레탄 미세다공성 포ーム의 사용을 막아왔다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <6> 놀랍게도, 물 발포제의 대부분을 용해된  $\text{CO}_2$ 로 대체할 경우, 저밀도, 특히 매우 낮은 밀도의 폴리우레탄 연질 미세다공성 엘라스토머가 제조될 수 있음을 발견하였다. 이러한 방식으로 초저 불포화 폴리올로부터 제조된 폴리우레탄은 저밀도에서 비교적 높은 경도를 포함하는 기계적 특성들을 나타내고, 이것은 이들을 구두창 성형품에 사용하기 매우 적합하게 만든다. 또한 더욱 놀라운 것은, 폴리에스테르 폴리올 기재 미세다공성 연질 폴리우레탄 엘라스토머가, 비록 이들의 물로 발포된 미세다공성 포ーム으로서의 제조가 매우 어렵다 할 지라도, 용이하게 제조될 수 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

- <7> 본 발명의 연질 미세다공성 포ーム은 약  $0.75 \text{ g/cm}^3$  이하의 밀도를 갖는다. 이들 미세다공성 포ーム은 탄성이거나 또는 "고무같고", 고압 RIM(반응 사출 성형) 방법에 의해 제조되고 펜더, 범퍼 및 계기판 등과 같은 자동차 부품에 일반적으로 사용되는 미세다공성 경질 및 반경질 포ーム과 혼동되어서는 안된다. 미세다공성 연질 포ーム은 또한 종래의 기포성 연질 폴리우레탄 포ーム과 혼동되어서도 안된다. 후자는 육안으로의 관찰에 의해 분명하게 보이는 조대한 기포 구조를 갖는 반면, 미세다공성 포ーム은  $200 \mu\text{m}$  이하 및 일반적으로  $100 \mu\text{m}$  이하의 평균 기포 크기를 갖는 매우 작은 기포들을 갖는다. 미세다공성은 현미경 관찰 수단을 사용하지 않는 한 대개는 미세다공성 폴리우레탄 성형품에 첨가된 "텍스쳐(texture)"로서만 관찰될 수 있다. 미세다공성 포ーム과는 달리, 종래의 폴리우레탄 포ーム은 그들의 보다 큰 기포 크기 때문에 보통  $2 \text{ lb/ft}^3$ ( $0.17 \text{ g/cm}^3$ ) 미만의 밀도로 제조된다.

- <8> 미세다공성 폴리우레탄 포ーム은 이소시아네이트 성분과 이소시아네이트 반응성 성분의 반응에 의해 제조된다. 또한, 각종 계면활성제, 촉매, 안정화제, 안료, 충전제 등이 존재할 수 있다. 상기한 모든 성분들은 연질 미세다공성 폴리우레탄 엘라스토머 분야의 통상의 숙련자에게 공지되어 있다. 발포제도 또한 반드시 존재해야 한다. 수년 동안 사용된 CFC 발포제는 밀려나고, 이제는 물이 상기 포ーム의 주 발포제가 되었다. 그러나, 본 발명에서는 용해된 이산화탄소 또는 용해된 이산화탄소와 소량의 물이 모두 발포제로서 사용된다.

- <9> 미세다공성 엘라스토머 "계" 또는 "제제"의 이소시아네이트 성분은 일반적으로 이소시아네이트 말단 초기중합체를 포함한다. 상기 초기중합체는 공지되어 있고, 화학량론적 과량의 디- 또는 폴리이소시아네이트, 예를 들면 2,4-톨루엔 디이소시아네이트(2,4-TDI), 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(4,4'-MDI), 또는 개질된 MDI와 폴리올 성분의 촉매 또는 무촉매 반응에 의해 제조된다. 이소시아네이트 혼합물을 비롯한 다른 이소시아네이트도 역시 사용될 수 있다. 초기중합체를 제조하는데 사용된 폴리올 성분은 보통 2.0 내지 3.0의 관능

가를 갖지만, 때때로 더 크거나 작을 수 있다. 이소시아네이트기 중량% 또는 "% NCO"로 표현되는 이소시아네이트 함량은 3% 내지 24% 범위일 수 있지만, 바람직하게는 12% 내지 22% 범위이다. 이소시아네이트 함량은 구두창에 사용되는 경우 가장 일반적으로는 18 내지 20%이다.

<10> 1개의 초기중합체 또는 초기중합체들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 이소시아네이트 성분은 "단량체" 이소시아네이트, 예를 들면 각종 TDI 이성체, 각종 MDI 이성체 및 개질된 이소시아네이트, 예를 들면 우레탄, 우레아, 알로파네이트, 및 특히, 카르보디이미드-개질된 이소시아네이트 (예를 들면, 바이엘(Bayer)로부터 입수할 수 있는 몬두르(Mondur)(등록상표) CD)를 포함할 수 있다. 이들 이소시아네이트 모두는 공지되어 있으며, 또한 혼합물로 사용될 수 있다. 지방족 이소시아네이트, 예를 들면 이소포론 디이소시아네이트도 또한 사용될 수 있지만, 바람직하지는 않다. "단량체" 이소시아네이트 및 초기중합체들의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 상기 경우 또는 단량체 이소시아네이트가 단독으로 사용될 경우 이소시아네이트 함량은 24%보다 더 높을 수 있다.

<11> 초기중합체를 제조하는데 있어서, 종래의 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올이 사용될 수 있거나, 또는 저 또는 초저 불포화 폴리에테르 폴리올이 사용될 수 있다. 폴리올 관능가는 일반적으로 2 또는 3이지만, 보다 높은 관능가도 또한, 특히 소량으로 사용될 수 있다. 보다 낮은 관능가 폴리올과 보다 높은 관능가 폴리올의 혼합물이 때때로 유리하다. 본 명세서에서 사용된 관능가란 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 개시 분자들 중의 활성 수소의 수에 기초한 이론 관능가로서, 임의의 주어진 폴리올의 경우 이론 관능가는 정수이게 된다. 상기 폴리올들의 혼합물, 예를 들면 이- 및 삼-관능성 출발물질들의 혼합물로부터 제조된 폴리올의 이론 관능가는 출발물질 관능가들 사이의 중간값이 될 수 있다. 예를 들면, 에틸렌 글리콜 및 글리세린의 등몰량 혼합물로부터 제조된 폴리올은 2.5의 이론 관능가를 갖게 될 것이다.

<12> 이론 관능가는 폴리에테르 폴리올의 경우 폴리옥시알킬화 동안에 일어나는 부반응 때문에 항상 이론치 미만이게 되는 실제 또는 측정 관능가와 구별되어야 한다. 예를 들면, 3000 달톤(Da) 분자량 폴리에테르 디올은 2의 이론 관능가를 갖게 될 것이다. 염기 촉매 옥시알킬화에 의해 종래의 방법으로 제조되는 경우, 실제 관능가는 1.6일 수 있는 한편, 저 불포화 폴리옥시알킬화 기술을 사용하여 제조된 경우 실제 관능가는 1.85 내지 약 1.97의 범위일 수 있다.

<13> 미세다공성 엘라스토머 계의 폴리올 성분은 중간 내지 고 분자량의 종래의 폴리에테르 및(또는) 폴리에스테르 폴리올; 연쇄연장제(관능가 2); 및 가교결합제(관능가 2 초과)를 포함한다. 연쇄연장제 및 가교결합제 모두 저 분자량의 것, 즉 300 Da 이하이다. 가교결합제의 예로는 디에탄올아민 및 트리에탄올아민을 들 수 있다. 연쇄연장제의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 및 2-메틸-1,3-프로판디올을 들 수 있다.

<14> 폴리에스테르 폴리올은 공지되어 있고, 글리콜 및(또는) 폴리올과 디카르복실산 또는 에스테르화가능한 또는 에스테르교환가능한 디카르복실산 유도체, 예를 들면 저급 알칸올 에스테르 또는 산 염화물과의 축합에 의해 제조된다. 유용한 글리콜 및 폴리올의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디올, 글리세린 등을 들 수 있다. 적합한 카르복실산 또는 그의 유도체로는 1,4-부탄디온산, 클루타르산, 아디프산, 아디포일 클로라이드, 아젤라산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 일반적으로 단지 최소량의 삼- 또는 보다 높은 관능가 단량체들이 점도를 최소화시키기 위하여 사용된다. 바람직하게는, 이소시아네이트-반응성 성분 중 모든 폴리올의 전체 중량의 50 중량% 이상이 폴리에스테르 폴리올이다.

바람직하게는, 폴리옥시알킬렌 폴리올이 폴리에테르 폴리올로서 사용될 수 있다.

<15> 폴리에테르 및 폴리에스테르 폴리올을 모두 포함하는 유용한 폴리올은 디올의 경우 500 내지 10,000 Da, 보다 바람직하게는 1000 내지 8000 Da, 가장 바람직하게는 2000 내지 6000 Da 범위의 분자량을 갖고, 트리올 또는 테트라올의 경우에는 각 범위에서 다소 더 높은 분자량을 갖는다. 연쇄연장제 또는 가교결합제를 고려하지 않은 폴리올 성분의 전체 평균 당량은 일반적으로 1000 Da 내지 3000 Da, 보다 바람직하게는 1500 Da 내지 2000 Da 범위이다. 그러나, 보다 높은 당량의 폴리에테르 폴리올, 특히 0.020 meq/g 이하의 불포화를 갖는 것도 또한 유용하다. 평균 이론 관능가는 일반적으로 1.5 내지 4, 보다 바람직하게는 2 내지 3 사이에 놓여진다.

<16> 폴리에테르 및 폴리에스테르 폴리올 외에, "중합체 폴리올"도 또한 사용될 수 있으며, 바람직하게는 사용된다. 중합체 폴리올은 일반적으로 안정하게 분산된, 분산 중합체 입자들을 함유하는 폴리에테르 또는 폴리에스테르 기재 폴리올이다. 수많은 중합체 폴리올이 이론적으로 가능하고, 다양한 종류가 상업적으로 입수될 수 있지만, 가장 현저하고 바람직한 중합체 폴리올은 주로 불포화된 "마크로머(macromer)" 폴리올의 도움도 또한 받아서,

기재 폴리올 내 불포화된 분자들의 현장 중합에 의해 제조된 것들이다. 불포화된 단량체는 가장 일반적으로는 아크릴로니트릴 및 스티렌이고, 아크릴로니트릴/스티렌 공중합체 입자가 바람직하게는 전체 중합체 폴리올 중량의 10 내지 60 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 30 내지 45 중량%의 양으로 안정하게 분산된다. 상기 중합체 폴리올은 상업적으로 입수할 수 있으며, 예를 들면 바이엘로부터 입수 할 수 있는 43% 폴리아크릴로니트릴/폴리스티렌 고상물을 함유하는 아르콜(ARCOL)(등록상표) E850 중합체 폴리올이다.

<17> 저 또는 초저 불포화 폴리올, 즉 0.20 meq/g 폴리올 이하(저) 및 바람직하게는 0.010 meq/g 폴리올 이하(초저)의 불포화도를 갖는 것으로부터 제조된 본 발명의 CO<sub>2</sub> 발포된 미세다공성 엘라스토머는 매우 낮은 밀도에서 높은 경도를 나타낸다는 것을 예기치 않게 발견하였다. 초저 불포화 폴리에테르 폴리올은 바이엘로부터 아큐플렉스(Accuflex)(등록상표) 및 아클레임(Acclaim)(등록상표) 폴리에테르 폴리올로 입수할 수 있고, 0.002 meq/g 내지 0.007 meq/g 범위의 불포화를 갖는다. 이들이 특히 바람직하다. "높은 경도"란 유사한 밀도를 갖는 종래적으로 발포된(CFC-발포된) 포ーム과 비교하였을 때 높은 상대 경도를 의미한다. 본 발명의 매우 낮은 밀도 포ーム이 높은 상대 경도를 갖는 반면, 위의 포ーム은 그들의 물로 발포된 유사물보다 상당히 더 낮은 경도를 갖는다. 후자의 경도는, 특히 저밀도에서 상기 미세다공성 포ーム이 구두창용으로 부적합하게 만든다.

<18> 본 발명의 미세다공성 포ーム의 경도 범위는 바람직하게는 구두창, 특히 중간창 용도에 사용하기 적합하다. 바람직하게는, 경도는 성형품 밀도가 약 0.50 g/cm<sup>3</sup> 이하일 때 60 이상 및 0.35 g/cm<sup>3</sup> 이하의 밀도에서 20 이상이다. "경도"는 애스커(Asker) C 경도이다. 고경도 포ーム, 예를 들면 애스커 C 척도(scale) 상에서 75 이상의 경도를 갖는 것은 바람직하게는 중간창용으로는 피한다.

<19> 미세다공성 엘라스토머 제제에 첨가될 수 있는 첨가제들은 공지되어 있다. 매우 미세한 기포들의 안정성을 유지하는데 적합한 계면활성제, 예를 들면 에어 프로덕츠 캄파니(Air Products Co.)로부터 입수할 수 있는 실리콘 계면활성제인 다브코(Dabco)(등록상표) SC5980이 일반적으로 필요하다. 다른 계면활성제들은 당 업계의 통상의 숙련인에게 공지되어 있다. 충전제, 예를 들면 흡드(fumed) 또는 침전된 실리카, 석영 가루, 규조토, 침전된 또는 분쇄된 탄산칼슘, 알루미나 삼수화물, 이산화티탄 등도 또한 공지되어 있으며, 염료, 안료, 자외선 안정제, 산화 안정제 등도 공지되어 있다.

<20> 본 발명의 미세다공성 제제는 촉매된다. 종래의 폴리우레탄 촉매가 사용될 수 있다. 물이 발포 일부분에 사용될 때, 이소시아네이트/물 반응을 촉매하는 촉매도 또한 존재해야 한다. 적합한 폴리우레탄 촉매의 예로서는 각종 주석 촉매, 특히 주석 옥토에이트, 디부틸주석 디아세테이트, 및 디부틸주석 디라우레이트, 및 디메틸주석 디미캡타이드, 비스무스 촉매 및 3급 아민 촉매, 예를 들면 에어 프로덕츠로부터의 다브코(등록상표) 1027을 들 수 있다. 몇몇 촉매는 우레탄 반응 뿐만 아니라 이소시아네이트/물 반응 모두를 촉매할 수 있다. 이 경우, 물이 사용될 때에도 단지 1개의 촉매만이 필요하다.

<21> 반응성 엘라스토머 제제는 일반적으로 90 내지 120, 바람직하게는 95 내지 105, 가장 바람직하게는 약 100의 이소시아네이트 지수로 배합된다. 이소시아네이트, 폴리올, 촉매, 충전제, 계면활성제 등의 선택을 포함하는 반응물들의 배합은 당 업계의 통상의 숙련인에게 공지되어 있다.

<22> 미세다공성 엘라스토머는 주로 기체 또는 액체로서 믹스 헤드에 도입되지 않고 가압 하에 기체로서 이소시아네이트 또는 폴리올(수지) 성분들 중의 적어도 1종 내로 용해된 기체상 이산화탄소로 발포된다. 바람직하게는, 이산화탄소는 2가지 성분 모두에 용해되고, 가장 바람직하게는 유일한 발포제로 사용된다.

<23> 이산화탄소는 중간 압력에서 포ーム 기계의 각 성분 저장 탱크에 필요한 정도로 용해되기 충분한 시간 동안에 도입된다. 용해된 양은 막 검출기를 통한 상대 확산 속도를 포함하여, 임의의 편리한 기술에 의해 측정될 수 있다. 용해된 양은 0.05 g/L 내지 3 g/L, 바람직하게는 0.5 g/L 내지 2 g/L, 및 보다 바람직하게는 0.8 g/L 내지 약 1.5 g/L 범위일 수 있다. 용해된 CO<sub>2</sub>의 양이 보다 높을수록, 성형품 밀도는 보다 낮다. 이산화탄소는 소정량의 이산화탄소를 용해시키기에 충분한 시간 동안 50 lb/in<sup>2</sup> 압력에서 저장 탱크로 편리하게 공급될 수 있다. 특히 청구의 범위에서 달리 명시하지 않는 한, 용해된 CO<sub>2</sub>의 양은 이소시아네이트(이소) 및 폴리올(수지) 성분의 양에 기준한 g/L 단위의 평균 농도이다. CO<sub>2</sub> 농도는 로즈마운트 어낼리티컬 인크.(Rosemount Analytical Inc.)의 D-CO<sub>2</sub> 분석기로 편리하게 측정될 수 있다.

<24> 2개 이상의 반응물 스트림, 일반적으로 1개의 폴리올(수지) 스트림 및 1개의 이소시아네이트(이소) 스트림이 저압 및 고압 헤드를 포함하는, 미세다공성 엘라스토머의 임의의 적합한 제조 방법에 의해 합해질 수 있다. 저압

구두창 성형기(즉, 데스마(Desma) RGE 395)가 유리하게 사용될 수 있다. 본 발명을 실행할 때, 수지 및(또는) 이소 측(들)이 용해된 CO<sub>2</sub>를 이미 함유한다는 것이 필수적이다. 막스 헤드에서만 또는 기포제(즉, 오크스(Oakes) 혼합기) 중에 CO<sub>2</sub>를 첨가하는 것은 허용가능한 엘라스토머를 제조하지 못하게 된다.

<25> 본 발명의 방법의 이점은 저밀도 미세다공성 엘라스토머를 제조할 때 연쇄연장제의 상당한 감소가 가능하여, 가공 윈도우(window)를 확대시키고 분할 및 수축을 감소시키게 된다는 것이다. 또한, 물이 실질적으로 또는 전적으로 제거되어, 생성되는 우레아기의 양을 감소시킨다. 바람직하게는, 본 발명의 방법은 CO<sub>2</sub> 발포제 없이 동일한 밀도를 갖는 미세다공성 포음을 제조할 수 있는 물의 양의 50 중량% 미만을 사용한다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 방법은 이 양의 30% 미만, 더욱 바람직하게는 이 양의 20% 미만을 사용한다. 상기한 물의 양의 10% 미만이 매우 유리하고, 물을 첨가하지 않을 때 최상의 결과가 달성된다. 동시에, CO<sub>2</sub>는 최소한 발포의 50%를 제공해야 한다. 물이 없음, 따라서 또한 이소시아네이트와의 물 발포 반응에서 제조되는 우레아 "경질" 세그먼트들이 없음에도 불구하고, 본 발명의 엘라스토머들은 실제로 저 불포화 폴리올이 사용될 때 발포제로서 CFC를 사용하여 제조된 동일한 밀도를 갖는 엘라스토머보다 더 경질이다. 이 고경도는 완전히 예기치 못한 것으로 놀라운 것이다. 그러나, 매우 저밀도에서의 경도는 구두창 성형품에 사용하기 적합한 범위 내이지만, 전적으로 물로 발포된 미세다공성 포음을 허용할 수 없게 높은 경도를 갖는다.

<26> 본 발명을 일반적으로 설명하였지만, 본 명세서에서 단지 예시의 목적으로 제공되어 달리 언급하지 않는 한 제한적인 것으로 의도되지 않는 특정의 구체적인 실시예를 참고로 할 때 본 발명이 보다 잘 이해될 수 있다.

#### 실시예 1-3

<28> 저압 구두창 성형기(데스마 제조)의 이소시아네이트 탱크를 0.003 meq/g의 불포화 및 37.5의 OH값을 갖는 3000 달톤(Da) 디올인 아큐플렉스(등록상표) 1331 폴리올 6.8 kg으로부터 제조된 20% 유리 NCO 초기 중합체 약 18.7 kg; 바이엘 코포레이션이 제조한 몬두르(등록상표) M, 4,4'-MDI 10.9 kg; 및 바이엘의 몬두르(등록상표) CD, 카르보디이미드 개질된 MDI 940 g으로 충전시켰다. 반응을 카스켐(Caschem)이 제조한 코스캣(Coscat)(등록상표) AF16, 비스무스 촉매 2.7 g으로 촉매하였다.

<29> 폴리올 탱크를 분산상으로서 43% 폴리아크릴로니트릴/폴리스티렌을 함유하는 중합체 폴리올인 아르콜(등록상표) E850 3.53 kg; 0.007 meq/g의 불포화도 및 28의 OH값을 갖는 에틸렌 옥시드 캡핑된 저불포화 디올인 아클레임(등록상표) 4220 폴리올 9.64 kg; 0.007 meq/g의 불포화 및 28의 OH값을 갖는 에틸렌 옥시드-캡핑된 폴리에테르 트리올인 아클레임(등록상표) 6320 폴리올 2.89 kg; 연쇄연장제로서의 에틸렌 글리콜 1383 g 및 1,4-부탄디올 773 g; 에어 프로덕츠 제품의 아민 촉매인 다브코(등록상표) EG 241 g; 및 에어 프로덕츠 제품의 디부틸주석 디머캅타이드인 다브코(등록상표) 120 120 g으로 이루어진 폴리올 혼합물 18.2 kg으로 충전시켰다.

<30> 가변량의 CO<sub>2</sub>를 50 psig 압력 하에 2개의 성분들 중에 별도로 용해시켰다. CO<sub>2</sub>의 실제량을 로즈마운트 어낼리티컬 인크. D-CO<sub>2</sub> 분석기를 사용한 측정에 의해 구하였다. 최종 엘라스토머의 원하는 밀도가 용해되도록 하는 CO<sub>2</sub>의 양을 결정하였다.

<31> 하기 실시예들은 2개의 성분들 내로 별도로 용해된 상이한 양의 CO<sub>2</sub>로부터 제조된 각종 미세다공성 엘라스토머를 나타낸다.

#### 실시예 1:

<33> 상기 제제에서, CO<sub>2</sub> 1.0 g/ℓ를 초기중합체측 중에 용해시키고, CO<sub>2</sub> 0.1 g/ℓ를 폴리올측 중에 용해시켰다. 탱크를 50 psi 및 35 °C로 유지하였다. 이것은 각각 0.52 및 0.95 g/cm<sup>3</sup>의 별도의 성분들의 대기압에서의 포음 밀도를 초래하였다. 2개의 성분들을 저압 기계를 사용하여 0.84의 비로 혼합하였고 물질을 10 mm 두께금형 내로 유동시켜 팽창되게 하였다.

#### 실시예 2:

<35> 상기 제제에서, CO<sub>2</sub> 1.4 g/ℓ를 초기중합체측 중에 용해시키고, CO<sub>2</sub> 0.95 g/ℓ를 폴리올측 중에 용해시켰다. 탱크를 50 psi 및 35 °C로 유지하였다. 이것은 각각 0.31 및 0.51 g/cm<sup>3</sup>의 대기압에서의 개별 포음 밀도를 초래하였다. 2개의 성분들을 저압 기계를 사용하여 0.84의 비로 혼합하였고 물질을 10 mm 두께 금형 내로 유동시켜 팽창되게 하였다.

<36> 실시예 3:

<37> 상기 제제에서,  $\text{CO}_2$  1.5 g/ℓ 를 초기중합체측 중에 용해시키고,  $\text{CO}_2$  1.25 g/ℓ 를 폴리올측 중에 용해시켰다. 탱크를 50 psi 및 35 °C로 유지하였다. 이것은 각각 0.25 및 0.37 g/cm³의 대기압에서의 포음 밀도를 초래하였다. 2개의 성분들을 저압 기계를 사용하여 0.84의 비로 혼합하였고 물질을 10 mm 두께 금형 내로 유동시켜 팽창되게 하였다.

<38> 이들 실시예로부터 얻은 특성들을 하기 표에서 비교하였다:

### 표 1

&lt;39&gt;

	실시예 1	실시예 2	실시예 3
성형품 밀도, g/cm³	0.64	0.43	0.23
경도, 애스카 C	82	69	36
인장 강도, kg/cm²	56	30	10
분할 인열도, kg/cm	4.9	3.0	1.8
C 인열도, kg/cm	19.6	11.7	6.2
탄성	42	41	37

&lt;40&gt;

알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법은 높은 경도 값을 갖는 엘라스토머를 제조한다. 약 0.23 g/cm³의 초저 밀도에서조차도, 경도는 여전히 애스카 C 척도 상에서 36이고, 탄성도 또한 거의 밀도의 3배를 갖는 성형품만큼 매우 높다. 이러한 물리적 성질은 이전에 이러한 저밀도에서는 얻어지지 못하였다.

&lt;41&gt;

### 실시예 4 및 비교실시예 C1

&lt;42&gt;

다음은 발포제로서  $\text{CO}_2$  및 물의 혼합물을 갖고, 역시 소량의 물을 함유하는 제제의 폴리올측에  $\text{CO}_2$ 를 용해시켜 얻은 미세다공성 엘라스토머의 예이다. 이 제제 내로의  $\text{CO}_2$ 의 첨가는 발포제로서 물만을 단독으로 사용하여 제조된 엘라스토머보다 개선된 특성 및 기포 조절을 야기시킨다.

&lt;43&gt;

저압 구두창 성형기(테스마 제조)의 이소시아네이트 탱크를 0.007 meq/g의 불포화 및 28의 OH값을 갖는 에틸렌 옥시드 캡핑된 저불포화 디올인 아클레임(등록상표) 4220 폴리올 3.8 kg으로부터 제조된 20% 유리 NCO 초기중합체 약 18.6 kg; 바이엘 코포레이션이 제조한 몬두르(등록상표) M, 4,4'-MDI 12.6 kg; 바이엘의 몬두르(등록상표) CD, 카르보디이미드 개질된 MDI 1.1 kg, 및 디프로필렌 글리콜 1.1 kg으로 충전시켰다. 반응을 카스케이 제조한 코스캣(등록상표) AF16, 비스무스 촉매 2.0g으로 촉매하였다.

&lt;44&gt;

폴리올 탱크를 43% 폴리아크릴로니트릴/폴리스티렌 고형분을 함유하는 중합체 폴리올인 아르콜(등록상표) E850 4.8 kg; 0.007 meq/g의 불포화 및 28의 OH값을 갖는 에틸렌 옥시드 캡핑된 저불포화 디올인 아클레임(등록상표) 4220 폴리올 10.2 kg; 0.007 meq/g의 불포화 및 28의 OH값을 갖는 에틸렌 옥시드-캡핑된 폴리에테르 트리올인 아클레임(등록상표) 6320 880 g; 연쇄연장제로서의 에틸렌 글리콜 2.1 kg; 물 247 g; 에어 프로덕츠 제품의 아민 촉매인 다브코(등록상표) EG 64 g; 에어 프로덕츠 제품의 아민 촉매인 다브코(등록상표) 1027 EG 48 g; 위트코(Witco) 제품의 디메틸 주석 디머캅타이드 촉매인 UL-32 3 g; 및 에어 프로덕츠 제품의 계면활성제인 다브코(등록상표) SC5980 159 g으로 이루어진 폴리올 혼합물 18.4 kg으로 충전시켰다.

&lt;45&gt;

### 비교실시예 C1:

&lt;46&gt;

상기 제제에서,  $\text{CO}_2$ 를 초기중합체 또는 폴리올측 중에 용해시키지 않았다. 이어서, 2개의 성분들을 저압 기계를 사용하여 1.2(100 지수)의 비로 혼합하였고 물질을 10 mm 두께 금형 내로 유동시켰다.

&lt;47&gt;

### 실시예 4:

&lt;48&gt;

상기 제제에서,  $\text{CO}_2$  1.6 g/ℓ 를 폴리올측 중에 용해시켰다. 탱크를 50 psi 및 35 °C로 유지하였다. 이것은 0.2 g/cm³의 대기압에서의 폴리올 포음 밀도를 초래하였다. 이어서, 2개의 성분들을 저압 기계를 사용하여 0.84의 비로 혼합하였고 물질을 10 mm 두께 금형 내로 유동시켰다.

<49> 이들 실시예로부터 얻은 특성들을 하기 표에서 비교하였다:

표 2

&lt;50&gt;

	비교실시예 C1	실시예 4
경도, 애스커C	67	72
인장 강도, kg/cm <sup>2</sup>	14	16
분할 인열도, kg/cm	1.4	2.1
탄성	24	24

&lt;51&gt;

실시예 4 및 비교실시예 1은 물 발포제 일부분을 CO<sub>2</sub>로 대체시킴으로써, 물리적 성질이 눈에 띄게 증가된 반면, 경도는 대략 동일하게 유지되었음을 예시한다. 인장 강도(14% 증가) 및 분할 인열도(50% 증가)의 증가가 주목할 만하다. 그러나, 더욱 더 주목할 만한 것은 용해된 CO<sub>2</sub> 없이 제조된 미세다공성 포ーム의 기포 형태가 열등하였고, 상당한 수축을 나타냈으며, 열등한 표면 품질을 가졌다는 사실이다.

&lt;52&gt;

#### 실시예 5 및 비교실시예 2 및 3:

&lt;53&gt;

미세다공성 포ーム 제제를 이전 실시예들에서와 같이 제조하였다. 한 제제인 실시예 5는 물 및 용해된 CO<sub>2</sub>를 모두 발포제로서 함유하였다. 제2 제제(비교실시예 C2)는 동일한 밀도를 갖는 포ーム을 제조하기에 충분한 양의 물을 함유하였다. 배합 및 물리적 성질들을 아래에 제공하였다. 모든 부는 중량부이다.

표 3

&lt;54&gt;

실시예	5	C2
아클레임(등록상표) 4220 폴리올 <sup>1</sup>	28 pph	28 pph
아클레임(등록상표) 6320 폴리올 <sup>2</sup>	28	28
물	1	3
CO <sub>2</sub>	1.2	0
에틸렌 글리콜	13.8	13.8
다브코(등록상표) EG	0.4	0.4
다브코(등록상표) 1027	0.3	0.3
UL-32	0.02	0.02
DC-5980 계면활성제	1	1
밀도, g/cm <sup>3</sup>	0.2	0.2
경도, 애스커 C	62	82
포ーム 특성	수축 없음 양호한 표면 균일한 기포	수축 열등한 표면 일그러진 기포

<sup>1</sup>아클레임(등록상표) 4220 폴리올은 바이엘로부터 입수할 수 있는, 공중합된 옥시에틸렌 성분을 함유하는 공칭 2000 당량, 초저 불포화 폴리옥시프로필렌 디올이다.

<sup>2</sup>아클레임(등록상표) 6320 폴리올은 바이엘로부터 입수할 수 있는, 공중합된 옥시에틸렌 성분을 함유하는 공칭 2000 당량, 초저 불포화 폴리옥시알킬렌 트리올이다.

&lt;55&gt;

발포제로서 물 및 이산화탄소를 모두 사용한 미세다공성 포ーム은 양호한 표면, 균일한 기포 및 실질적으로 수축 없는 양호한 품질의 미세다공성 성형품을 만들었다. 모든 물로 발포된 포ーム은 상당한 수축을 일으켰고, 열등한 표면 및 일그러진 기포를 특징으로 하는 형태를 가졌다. 후자의 엘라스토머는 너무 경질이어서 중간창용으로 사용할 수 없었다. 연쇄연장제의 양을 9.2부로 감소시킴으로써 모든 물로 발포된 제제로 보다 연질의 엘라스토머를 제조하기 위한 시도(비교실시예)가 행해졌다. 그러나, 심각한 수축이 일어났으며, 성형품은 시험에 적합

하지 않았다. 저밀도에서, 구두창 용도의 미세다공성 엘라스토머의 제조는 용해된 C9I 사용을 필요로 한다.

#### 실시예 6:

<57> 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에스테르 기재 MDI 초기중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 유사한 방식으로 폴리에스테르 기재 폴리우레탄 연질 미세다공성 포ーム을 제조하였다.

#### 표 4

&lt;58&gt;

위트코 2456 폴리에스테르 디올 폴리올	70부
위트코 F53 폴리에스테르 트리올 폴리올	30부
에틸렌 글리콜	8부
니악스(Niax) L-5614 계면활성제	1부
다브코(등록상표) 촉매	0.5부
안료, 항산화제	1.5부
UV 흡수제, W 안정제	1.5
이산화탄소	가변량
물	0 내지 2

&lt;59&gt;

상기 조성물을 바이엘 제품인 몬두르(등록상표) E501과 같은 폴리에스테르 MDI 초기중합체와 반응시켰다. 얻어진 포ーム은  $0.3 \text{ g/cm}^3$  미만의 밀도를 갖고 개선된 치수 안정성 및 기계적 특성을 갖는다. 보통, 저밀도 폴리에스테르 기재 폴리우레탄은 발포하기 어렵다. 물 및(또는) CFC-발포된 폴리에스테르 포ーム은 일반적으로 열등한 유동성을 나타내고, 치수적으로 불안정하다. 발포제로서 용해된 이산화탄소의 사용은 예기치않게 이들 문제점을 모두 해결하였다.

&lt;60&gt;

이제 본 발명을 완전히 설명하였지만, 본 발명에 대한 수많은 변화 및 변형이 본 명세서에서 기재한 본 발명의 본질 및 영역에서 벗어나지 않고서 이루어질 수 있음이 당 업계의 통상의 속련인들에게 명백할 것이다. 특히 청구의 범위에서 사용된 영문 명세서 상의 용어인 부정관사 "a" 및 "an"은 달리 언급하지 않는 한 "1개 이상"을 의미한다. "주" 및 "대부분"이란 용어는 경우에 따라 중량 또는 물 기준으로 50% 이상을 의미한다.

#### 발명의 효과

&lt;61&gt;

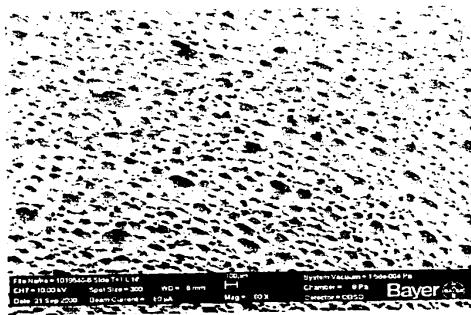
본 발명의 방법에 의해 이산화탄소로 발포된 저밀도의 연질 미세다공성 엘라스토머를 제조할 수 있고, 이 엘라스토머는 동일한 기본 배합 및 밀도를 갖는 전적으로 물로 발포된 포ーム과 비교하여 균일한 기포 구조 및 향상된 물리적 특성을 갖고, 구두창에 사용하기에 적합한 포ーム 경도를 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 물로 발포된 미세다공성 포ーム의 기포 구조를 예시한다.
- <2> 도 2는 이산화탄소가 반응 성분들 중의 1종 이상에 도입되었을 때 폴리우레탄 미세다공성 포ーム에서 달성되는, 보다 균일한 기포 구조를 예시한다.

### 도면

#### 도면1



#### 도면2

