



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0077424
(43) 공개일자 2020년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 75/04 (2006.01) B24D 3/32 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 75/04 (2013.01)
B24D 3/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0166700
(22) 출원일자 2019년12월13일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2018-238336 2018년12월20일 일본(JP)

(71) 출원인
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄 174-8520 이타바시구 사카시타 3초메
35-58
(72) 발명자
오오쿠라 유우스케
일본국 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이
씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내
마에다 료
일본국 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이
씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내
(74) 대리인
문두현

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **우레탄 수지 조성물, 및, 연마 패드**

(57) 요약

본 발명은, 폴리올(a), 폴리이소시아네이트(b), 및, 쇄신장제(c)를 원료로 하는 우레탄 수지(X)를 함유하는 우레탄 수지 조성물로서, 펄스 NMR 측정법에 의한 우레탄 수지(X)의 비정상(非晶相)의 존재 비율이 20~50%의 범위이며, 또한, 결정상의 존재 비율이 20~50%의 범위인 것을 특징으로 하는 우레탄 수지 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은, 상기 우레탄 수지 조성물에 의한 다공체를 갖는 것을 특징으로 하는 연마 패드를 제공하는 것이다. 상기 우레탄 수지(X)의 중량 평균 분자량은 12만~30만의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 상기 우레탄 수지(X)를 구성하는 원료 중에 있어서의, 상기 폴리이소시아네이트(b)의 사용 비율은, 30~45질량%의 범위인 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류
C08J 9/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올(a), 폴리이소시아네이트(b), 및,쇄신장제(c)를 원료로 하는 우레탄 수지(X)를 함유하는 우레탄 수지 조성물로서,

펄스 NMR 측정법에 의한 우레탄 수지(X)의 비정상(非晶相)의 존재 비율이 20~50%의 범위이며, 또한, 결정상의 존재 비율이 20~50%의 범위인 것을 특징으로 하는 우레탄 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 우레탄 수지(X)의 중량 평균 분자량이 12만~30만의 범위인 우레탄 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 우레탄 수지(X)를 구성하는 원료 중에 있어서의, 상기 폴리이소시아네이트(b)의 사용 비율이, 30~45질량%의 범위인 우레탄 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 우레탄 수지 조성물에 의한 다공체를 갖는 것을 특징으로 하는 연마 패드.

청구항 5

제4항에 있어서,

마무리 연마에 사용되는 것인, 연마 패드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 우레탄 수지 조성물, 및, 연마 패드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 유리, 하드디스크 유리, 실리콘 웨이퍼, 반도체 등의 고도의 표면평탄성이 요구되는 분야에 있어서는, 우레탄 수지 조성물을 사용한 연마 패드가 널리 이용되고 있다. 그 중에서도, 최종의 마무리 연마에 있어서는, DMF(디메틸포름아미드) 등의 용제로 희석한 우레탄 수지를 수중에서 응고시키는 습식 성막법에 의해서 가공된 연질의 다공체가 사용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1을 참조).

[0003] 이 다공체에 의한 연마 패드에 대해서 요구되는 특성으로서는, 예를 들면, 가공체 표면의 평탄성을 유지하기 위한 높은 체적 탄성률을 갖는 것(=저압축률), 표면의 스크래치를 억제하는 재료로서의 유연성, 및, 슬러리(연마액)의 유지와 안정적인 연마를 맡는 다공 셀의 미세함과 균일성(습식성막성) 등을 들 수 있다.

[0004] 그러나, 상기한 저압축률성, 유연성, 및, 습식성막성은 상반하는 물성이며, 예를 들면, 평탄성을 중시하여, 연마 패드의 저압축률화를 시도했을 경우, 우레탄 수지가 경질화하게 되고, 스크래치가 악화해 버리는 것을 들 수 있다. 또한, 스크래치를 중시하여, 우레탄 수지를 연질화한 경우에는, 수중에서의 응고가 신속히 진행하지 않게 됨으로써 다공 셀의 균일성을 잃고, 연마의 불안정화가 일어난다. 이와 같이, 상기한 모든 물성을 높은 레벨로 성립시키는 것은 곤란하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특개2004-256738호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하려고 하는 과제는, 저압축률성, 유연성, 및, 습식성막성이 우수한 우레탄 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 폴리올(a), 폴리이소시아네이트(b), 및, 쇠신장제(c)를 원료로 하는 우레탄 수지(X)를 함유하는 우레탄 수지 조성물로서, 펄스 NMR 측정법에 의한 우레탄 수지(X)의 비정상(非晶相)의 존재 비율이 20~50%의 범위이며, 또한, 결정상의 존재 비율이 20~50%의 범위인 것을 특징으로 하는 우레탄 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은, 상기 우레탄 수지 조성물에 의한 다공체를 갖는 것을 특징으로 하는 연마 패드를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 저압축률성, 유연성, 및, 습식성막성이 우수한 것이다.

[0010] 따라서, 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 습식 성막법에 의해 얻어지는 다공체를 갖는 마무리 연마용 연마 패드로서 효과적으로 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 폴리올(a), 폴리이소시아네이트(b), 및, 쇠신장제(c)를 원료로 하는 우레탄 수지(X)를 함유하는 것이고, 저압축률성, 유연성, 및, 습식성막성을 높은 레벨로 성립시키는데 있어서, 펄스 NMR 측정법에 의한 우레탄 수지(X)의 비정상(非晶相)의 존재 비율이 20~50%의 범위이며, 또한, 결정상의 존재 비율이 20~50%의 범위인 것이 필수적이다.

[0012] 일반적으로, 우레탄 수지(X)는, 폴리올(a)로 이루어지는 소프트 세그먼트와, 폴리이소시아네이트(b) 및 쇠신장제(c)에 유래하는 우레탄기나 우레아기 등으로 구성되는 하드 세그먼트로 이루어지는 것이 알려져 있다. 여기에서, 상기 펄스 NMR 측정법에 의해 얻어지는 「비정상」이란, 상기 소프트 세그먼트를 나타내고, 상기 「결정상」이란, 상기 하드 세그먼트를 나타낸다. 따라서, 이 소프트 세그먼트 및 하드 세그먼트의 밸런스를 상기 범위로 설정함에 의해서, 저압축률성, 유연성, 및, 습식성막성을 높은 레벨로 성립시킬 수 있다. 또, 상기 펄스 NMR의 측정 방법은, 후술하는 실시예에서 기재한다.

[0013] 상기 펄스 NMR 측정법에서는, 상기 「비정상」 및 「결정상」 이외에, 「중간상」이라 불리는 영역이 존재한다. 이것은, 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트가 혼재하는 영역이고, 소프트 세그먼트 및 하드 세그먼트가 보다 상 분리된 구조로 제어함으로써, 중간상의 존재 비율을 낮게 할 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서의, 상기 「비정상」 및 「결정상」의 상기한 존재 비율은, 비교적 높은 비율로서 위치되어 있고, 이것을 동시에 충족시키는 수치 범위로 제어하기 위해서는 「중간상」의 존재 비율을 어떻게 해서 줄일지가 중요하다. 상기 「비정상」, 및 「결정상」의 존재 비율을 이러한 범위로 설정할 수 있는 기술적 사상으로서, 예를 들면, 비교적 분자량이 높은 폴리올(a)을 원료로서 사용함으로써 소프트 세그먼트의 존재 비율을 높이는 것; 비교적 쇠장이 짧은 폴리이소시아네이트(b) 및 쇠신장제(c)를 사용하는 것; 원료를 반응시키는 순번을 연구함에 의해 상분리 구조를 형성시키기 쉽게 하는 것 등을 들 수 있다.

[0015] 상기 펄스 NMR 측정법에 의한 우레탄 수지(X)의 비정상(非晶相)의 존재 비율로서는, 한층 더 우수한 저압축률성, 및 유연성이 얻어지는 점으로부터, 25~40%의 범위인 것이 바람직하고, 결정상의 존재 비율로서는 25~40%의 범위인 것이 바람직하다.

- [0016] 상기 폴리올(a)로서는, 예를 들면, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리아크릴 폴리올, 폴리부타디엔폴리올, 수첨 폴리부타디엔폴리올, 다이머디올 등을 사용할 수 있다. 이들 폴리올은 단독 으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 한층 더 우수한 습식성막성이 얻어지는 점으로 부터, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 및, 폴리카보네이트폴리올로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이 상을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 폴리에테르폴리올로서는, 폴리프로필렌글리콜, 및/또는, 폴리테트라메틸 렌글리콜이 바람직하다.
- [0017] 상기 폴리올(a)의 수 평균 분자량으로서, 500~100,000의 범위인 것이 바람직하고, 700~10,000의 범위가 보 다 바람직하고, 800~5,000의 범위가 더 바람직하다. 또, 상기 폴리올(a)의 수 평균 분자량은, 겔·퍼미에이션 ·크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정된 값을 나타낸다.
- [0018] 상기 우레탄 수지(X)를 구성하는 원료 중에 있어서의, 상기 폴리올(a)의 사용 비율로서는, 35~65질량%의 범위 가 바람직하고, 40~60질량%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0019] 상기 폴리이소시아네이트(b)로서는, 예를 들면, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트 등의 지방 족 폴리이소시아네이트; 시클로헥산디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네 이트, 테트라메틸자일렌디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트 등의 지환식 폴리이소시아네이트; 페 닐렌디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 자일렌디이소시아네이트, 나프 탈렌디이소시아네이트, 폴리메틸렌폴리페닐폴리이소시아네이트, 카르보다이미드화디페닐메탄폴리이소시아네이트 등의 방향족 폴리이소시아네이트 등을 사용할 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트는 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 한층 더 우수한 습식성막성이 얻어지는 점으로부터, 방향족 폴리이 소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하고, 디페닐메탄디이소시아네이트가 보다 바람직하다.
- [0020] 상기 우레탄 수지(X)를 구성하는 원료 중에 있어서의, 상기 폴리이소시아네이트(b)의 사용 비율로서는, 한층 더 우수한 저압축률성, 유연성, 및, 습식성막성이 얻어지는 점으로부터, 30~45질량%의 범위가 바람직하고, 35~40 질량%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0021] 상기 쇄신장제(c)는, 분자량이 500 미만(바람직하게는 50~450의 범위)인 것이며, 예를 들면, 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 이소포론디아민, 1,2-시클로헥산디아 민, 1,3-시클로헥산디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥 실메탄디아민, 히드라진 등의 아미노기를 갖는 쇄신장제; 2,4-디메틸-1,5-펜탄디올, 2,3-디메틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,6-헥산디올, 3-메틸-1,6-헥산디올, 1,7-노난디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 2-메틸 -1,7-노난디올, 3-메틸-1,7-노난디올, 4-메틸-1,7-노난디올, 1,8-옥탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 3-메틸-1,8-옥탄디올, 4-메틸-1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 2-메틸- 1,10-데칸디올, 3-메틸-1,10-데칸디올, 4-메틸-1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 트리메틸올프로판 등의 수산기 를 갖는 쇄신장제 등을 사용할 수 있다. 이들 쇄신장제는 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 또, 상기 쇄신장제(c)의 분자량은, 화학식으로부터 산출되는 화학식량을 나타낸다.
- [0022] 상기 우레탄 수지(X)를 구성하는 원료 중에 있어서의, 상기 쇄신장제(c)의 사용 비율로서는, 5~20질량%의 범위 가 바람직하고, 5~15질량%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0023] 상기 우레탄 수지(X)의 제조 방법으로서, 예를 들면, 상기 폴리올(a)과 상기 폴리이소시아네이트(b)와 상기 쇄신장제(c)를 투입하고, 반응시킴에 의해서 제조하는 방법을 들 수 있다. 이들 반응은, 예를 들면, 50~100℃ 의 온도에서 3~10시간 행하는 것을 들 수 있다. 또한, 상기 반응은, 후술하는 유기 용제(Y) 중에서 행해도 된 다.
- [0024] 상기 우레탄 수지(X)의 중량 평균 분자량으로서, 한층 더 우수한 저압축률성, 및, 습식성막성이 얻어지는 점 으로부터, 12만~30만의 범위인 것이 바람직하고, 14만~25만의 범위가 보다 바람직하다. 또, 상기 우레탄 수 지(X)의 중량 평균 분자량은, 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정된 값을 나타낸다.
- [0025] 상기 우레탄 수지 조성물 중에 있어서의 상기 우레탄 수지(X)의 함유율로서는, 5~80질량%의 범위를 들 수 있다.
- [0026] 상기 유기 용제(Y)로서는, 예를 들면, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 메 틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 아세톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤 용제; 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산프 로필, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산이소부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산제2부

틸 등의 에스테르 용제; 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올 등 알코올 용제 등을 사용할 수 있다. 이들 유기 용제는 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0027] 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 상기 우레탄 수지(X)를 필수 성분으로서 함유하지만, 필요에 따라서, 그 밖의 첨가제를 함유해도 된다.
- [0028] 상기 그 밖의 첨가제로서는, 예를 들면, 안료, 난연제, 가소제, 연화제, 안정제, 왁스, 소포제, 분산제, 침투제, 계면활성제, 필터, 방미제, 향균제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 내후안정제, 형광증백제, 노화방지제, 증점제 등을 사용할 수 있다. 이들 첨가제는 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0029] 상기 우레탄 수지 조성물에 의해 형성된 피막의, 크로스헤드 스피드 300mm/분의 조건에서의 인장 시험에서 얻어지는 100% 모듈러스로서는, 한층 더 우수한 유연성이 얻어지는 점으로부터, 7~20MPa의 범위인 것이 바람직하고, 9~16MPa의 범위가 보다 바람직하다. 또, 상기 피막의 100% 모듈러스의 측정 방법은, JISK:1995에 준거한 방법에 의해 측정한 값을 나타내고, 구체적으로는 후술하는 실시예에서 기재한다.
- [0030] 다음으로, 상기 우레탄 수지 조성물을 습식 성막법에 의해 다공체를 제조하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0031] 상기 습식 성막법이란, 상기 우레탄 수지 조성물을, 기재 표면에 도포 또는 함침하고, 다음으로, 당해 도포면 또는 함침면에 물이나 수증기 등을 접촉시킴에 의해서 상기 우레탄 수지(X)를 응고시켜서 다공체를 제조하는 방법이다.
- [0032] 상기 우레탄 수지 조성물을 도포하는 기재로서는, 예를 들면, 부직포, 직포, 편물(編物)로 이루어지는 기재; 수지 필름 등을 사용할 수 있다. 상기 기재를 구성하는 것으로서는, 예를 들면, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유, 아크릴 섬유, 폴리우레탄 섬유, 아세테이트 섬유, 레이온 섬유, 폴리젯산 섬유 등의 화학 섬유; 면, 마, 견, 양모, 이들의 혼방 섬유 등을 사용할 수 있다.
- [0033] 상기 기재의 표면에는, 필요에 따라서 제전 가공, 이형 처리 가공, 발수 가공, 흡수 가공, 향균 방취 가공, 제균 가공, 자외선 차단 가공 등의 처리가 실시되어 있어도 된다.
- [0034] 상기 기재 표면에 상기 우레탄 수지 조성물을 도포 또는 함침하는 방법으로서, 예를 들면, 그라비아 코터법, 나이프 코터법, 콤팩트 코터법, 콤팩트 코터법을 들 수 있다. 그때, 우레탄 수지 조성물의 점도를 조정하여 도공 작업성을 향상하기 위하여, 필요에 따라서, 유기 용제(Y)의 사용량을 조절해도 된다.
- [0035] 상기 방법에 의해 도포 또는 함침된 상기 우레탄 수지 조성물의 건조피막의 두께로서는, 예를 들면, 0.5~5mm의 범위이고, 0.5~3mm의 범위가 바람직하다.
- [0036] 상기 우레탄 수지 조성물이 도포 또는 함침되어 형성한 도포면에 물 또는 수증기를 접촉시키는 방법으로서, 예를 들면, 상기 우레탄 수지 조성물로 이루어지는 도포층이나 함침층이 마련된 기재를 수욕 중에 침지하는 방법; 상기 도포면 상에 스프레이 등을 사용해서 물을 분무하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 침지는, 예를 들면 5~60℃의 수욕 중에, 2~20분 행하는 것을 들 수 있다.
- [0037] 상기 다공체는, 상온의 물이나 온수를 사용해서 그 표면을 세정하여 유기 용제(Y)를 추출 제거하고, 다음으로 건조하는 것이 바람직하다. 상기 세정은, 5~60℃의 물로 20~120분 행하는 것이 바람직하고, 세정에 사용하는 물은 1회 이상 바꾸거나, 혹은, 유수로 연속해서 바꾸는 것이 바람직하다. 상기 건조는, 80~120℃로 조정된 건조기 등을 사용하여, 10~60분 행하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 다공체는, 면의 두께 방향으로 긴 방추형 또는 누적형(淚滴形)의 다공 구조를 갖는다. 상기 구멍의 크기로서는, 면 방향의 폭이 가장 큰 부분에서 직경 1~70 μ m의 범위인 것이 바람직하다. 상기 다공체의 두께는, 0.4~1.2mm의 두께인 것이, 연마 패드 등의 용도에 사용하는데 호적하고, 0.4~1mm의 두께가 보다 바람직하다.
- [0039] 이상, 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 저압축률성, 유연성, 및 습식성막성이 우수한 것이다.
- [0040] 따라서, 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 습식 성막법에 의해 얻어지는 다공체를 갖는 마무리 연마용 연마 패드로서 호적하게 사용할 수 있다.
- [0041] (실시예)
- [0042] 이하, 실시예를 사용해서, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0043] [실시예 1]

- [0044] 교반기, 온도계, 및, 질소가스 도입관을 갖는 4구 플라스크에, 폴리에스테르폴리올(에틸렌글리콜 및 아디프산의 반응물, 수 평균 분자량; 2,000, 이하 「PEs(1)」로 약기한다) 100질량부, 1,4-부탄디올(이하 「BG」로 약기한다) 20질량부, N,N-디메틸포름아미드(이하 「DMF」로 약기한다) 564질량부, 및, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(이하 「MDI」로 약기한다) 68질량부를 투입하고, 교반 하 60℃에서 6시간 반응시키고, 계속해서 이소프로필 알코올 1질량부를 투입하고, 추가로 60℃에서 1시간 교반함에 의해서, 우레탄 수지 조성물을 얻었다. 우레탄 수지의 중량 평균 분자량은, 188,100이었다.
- [0045] [실시에 2~5, 비교예 1~3]
- [0046] 표 1~2에 나타내는 바와 같이, 재료의 종류 및 양을 변경한 것 이외는, 실시에 1과 마찬가지로 해서 우레탄 수지 조성물을 얻었다.
- [0047] [수 평균 분자량의 측정 방법]
- [0048] 실시에 및 비교예에서 사용한 폴리올의 수 평균 분자량, 및, 우레탄 수지의 중량 평균 분자량은, 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(GPC)법에 의해, 하기의 조건에서 측정한 값을 나타낸다.
- [0049] 측정 장치 : 고속 GPC 장치(도소가부시키가이샤제 「HLC-8220GPC」)
- [0050] 칼럼 : 도소가부시키가이샤제의 하기의 칼럼을 직렬로 접속해서 사용했다.
- [0051] 「TSKgel G5000」(7.8mmI.D.×30cm)×1개
- [0052] 「TSKgel G4000」(7.8mmI.D.×30cm)×1개
- [0053] 「TSKgel G3000」(7.8mmI.D.×30cm)×1개
- [0054] 「TSKgel G2000」(7.8mmI.D.×30cm)×1개
- [0055] 검출기 : RI(시차 굴절계)
- [0056] 칼럼 온도 : 40℃
- [0057] 용리액 : 테트라히드로퓨란(THF)
- [0058] 유속 : 1.0mL/분
- [0059] 주입량 : 100 μ L(시료 농도 0.4질량%의 테트라히드로퓨란 용액)
- [0060] 표준 시료 : 하기의 표준 폴리스티렌을 사용해서 검량선을 작성했다.
- [0061] (표준 폴리스티렌)
- [0062] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 A-500」
- [0063] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 A-1000」
- [0064] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 A-2500」
- [0065] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 A-5000」
- [0066] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-1」
- [0067] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-2」
- [0068] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-4」
- [0069] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-10」
- [0070] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-20」
- [0071] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-40」
- [0072] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-80」
- [0073] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-128」
- [0074] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-288」

- [0075] 도소가부시키가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-550」
- [0076] [100% 모듈러스의 측정 방법]
- [0077] 실시예 및 비교예에서 얻어진 우레탄 수지 조성물 100질량부에, DMF 40질량부를 배합한 배합액을, 플랫 이형지 (린텍가부시키가이샤제 「EK-100D」) 상에 건조 후의 막두께가 30 μ m로 되도록 도포하고, 90℃에서 2분간, 추가로 120℃에서 2분간 건조시켜서 피막을 제작했다. 다음으로, 얻어진 피막을 폭 5mm, 길이 70mm의 스트립 (strip)상으로 재단하고, 오토그래프(가부시키가이샤시마즈제이사쿠조제 「AG-1KNX」)를 사용해서, 크로스헤드 스피드 300mm/분의 조건에서, 100% 모듈러스(MPa)를 측정했다.
- [0078] [필스 NMR의 측정 방법]
- [0079] 상기 [100% 모듈러스의 측정 방법]에서 얻어진 피막에 대하여, 이하의 조건에 의해 필스 NMR(핵자기 공명) 측정 법에 의해, 비정상, 결정상, 및, 중간상의 존재 비율(%)을 측정했다.
- [0080] 측정 방법 : 필스 NMR 측정에 의한 Solid Echo법
- [0081] 측정 장치 : 니혼덴시가부시키가이샤제 「JNM-MU25」
- [0082] 측정 조건 : 1H90 Pulse:2.9 μ S
- [0083] 반복 시간 : 3s
- [0084] 적산 횟수 : 32회
- [0085] 측정 온도 : 27℃
- [0086] [습식성막성의 평가 방법]
- [0087] 얻어진 우레탄 수지 조성물 100질량부를, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 상에 두께 1mm로 되도록 도포하고 나서 25℃의 물에 10분 담그고, 응고시켰다. 그 후, 50℃의 온수 중에서 60분 세정하고, 100℃ 건조기 중에 30분 방치함에 의해 가공 필름을 얻었다. 얻어진 가공 필름의 단면 상태를, 니혼덴시가부시키가이샤제 주사형 전자현미경 「JSM-IT500」(배율 : 100배)으로 관찰하고, 셀 형상(가늘기, 균일성)을 확인하고, 최대 횡폭이 70 μ m 이하인 셀이 전체의 60%를 차지하고 있으면 「○」, 그 이외는 「×」로 평가했다.
- [0088] [압축률의 평가 방법]
- [0089] 상기 [습식성막성의 평가 방법]에서 얻어진 가공 필름에 대하여, JISL-1021-6에 준거해서 압축률 평가를 행했다. 구체적으로는, 첫 하중 2kPa를 30초간 가한 후의 「표준 압력 하에 있어서의 두께 : t0」을 측정하고, 다음으로, 최종 하중 98kPa의 하중을 30초간 가한 후의 「일정 압력 하에 있어서의 두께 : t1」을 측정하고, 이것을 하기의 식에 적용해서 압축률을 산출했다.
- [0090] 압축률(%)=100 $\times$ (t0-t1)/t0
- [0091] 이것에 의해서 구해진 압축률이 20% 이하이면 「○」, 그 이외는 「×」로 평가했다.
- [0092] [유연성의 평가 방법]
- [0093] 상기 [100% 모듈러스의 측정 방법]에서 얻어진 가공 필름에 대하여, JISK7244-1999에 준거한 하기 조건에서의 동적 점탄성 분석에 의해, 23℃에 있어서의 저장 탄성률(E')을 측정하고, E'가 200MPa 이하이면 「○」, 그 이외를 「×」로 했다.
- [0094] 측정 장치 : 점탄성 스펙트로미터(SII·나노테크놀로지)가부시키가이샤제 「DMS6100」)
- [0095] 온도 범위 : -100~250℃
- [0096] 승온 속도 : 5℃/분
- [0097] 주파수 1Hz, 인장 모드

[0098] [표 1]

표 1		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
폴리올(a)	종류	PEs(1)	PEs(2)	PEs(3)	PEs(1)
	사용량	100	100	100	50
	종류				PEs(4)
	사용량				50
폴리이소시아네이트(b)	종류	MDI	MDI	MDI	MDI
	사용량	68	61	57	63
쇄신장제(c)	종류	BG	EG	BG	BG
	사용량	20	12	16	18
구성 원료 중에 있어서의 폴리이소시아네이트(b)의 사용 비율(질량%)		36	35	33	35
우레탄 수지(X)의 중량 평균 분자량		188,100	172,900	191,600	203,800
펄스 NMR에 있어서의 존재 비율(%)	비정상	31	34	43	39
	중간상	34	34	30	31
	결정상	35	32	27	30
100 모듈러스값(MPa)		13	12	10	11
저압축률성의 평가		○	○	○	○
유연성의 평가		○	○	○	○
습식성막성의 평가		○	○	○	○

[0099]

[0100] [표 2]

표 2		실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
폴리올(a)	종류	PEs(1)	PEs(1)	PEs(5)	PEs(2)
	사용량	80	100	100	100
	종류	PTMG			
	사용량	20			
폴리이소시아네이트(b)	종류	MDI	MDI	MDI	MDI
	사용량	73	118	69	45
쇄신장제(c)	종류	EG	EG	EG	EG
	사용량	15	38	11	7
구성 원료 중에 있어서의 폴리이소시아네이트(b)의 사용 비율(질량%)		39	46	38	30
우레탄 수지(X)의 중량 평균 분자량		169,600	230,100	167,000	184,700
펄스 NMR에 있어서의 존재 비율(%)	비정상	47	15	16	62
	중간상	29	33	52	22
	결정상	24	52	32	16
100 모듈러스값(MPa)		9	23	14	6
저압축률성의 평가		○	○	×	×
유연성의 평가		○	×	○	○
습식성막성의 평가		○	○	○	×

[0101]

[0102] 표 1~2 중에 있어서의 약어에 대하여 설명한다.

[0103] 「PEs(2)」; 1,4-부탄디올 및 아디프산의 반응물, 수 평균 분자량; 2,000

[0104] 「PEs(3)」; 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올 및 아디프산의 반응물, 수 평균 분자량; 2,000

[0105] 「PEs(4)」; 1,6-헥산디올 및 아디프산의 반응물, 수 평균 분자량; 2,000

[0106] 「PEs(5)」; 1,4-부탄디올 및 아디프산의 반응물, 수 평균 분자량; 1,000

[0107] 「PTMG」; 폴리테트라메틸렌글리콜, 수 평균 분자량; 2,000

- [0108] 「EG」; 에틸렌글리콜
- [0109] 표 중의 사용량은 질량부를 나타낸다.
- [0110] 구성 원료 중에 있어서의 폴리이소시아네이트(b)의 사용 비율(질량%)은, 소수점 첫째 자리를 반올림한 값을 나타낸다.
- [0111] 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 내올레산성, 저압축률성, 유연성, 및, 습식성막성이 우수한 것을 알 수 있었다.
- [0112] 한편, 비교예 1은, 비정상상의 존재 비율이 본 발명에서 규정하는 범위를 밑돌며, 또한, 결정상의 존재 비율이 본 발명에서 규정하는 범위를 초과하는 태양이지만, 유연성이 불량이었다.
- [0113] 비교예 2는, 비정상상의 존재 비율이 본 발명에서 규정하는 범위를 밑도는 태양이지만, 저압축률성이 불량이었다.
- [0114] 비교예 3은, 비정상상의 존재 비율이 본 발명에서 규정하는 범위를 초과하며, 또한, 결정상의 존재 비율이 본 발명에서 규정하는 범위를 밑도는 태양이지만, 저압축률성, 및, 습식성막성이 불량이었다.