



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월27일
(11) 등록번호 10-2548342
(24) 등록일자 2023년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/12 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/122 (2013.01)
C08G 18/4837 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0033830
(22) 출원일자 2021년03월16일
심사청구일자 2021년03월16일
(65) 공개번호 10-2022-0129224
(43) 공개일자 2022년09월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110002698 A
KR1020100138192 A*
JP2019521231 A
JP2001261874 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
차성운
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 공과대학 기계공학부 A583
홍진
경기도 파주시 문산읍 통일로 1750 문산어울림 108-1105
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

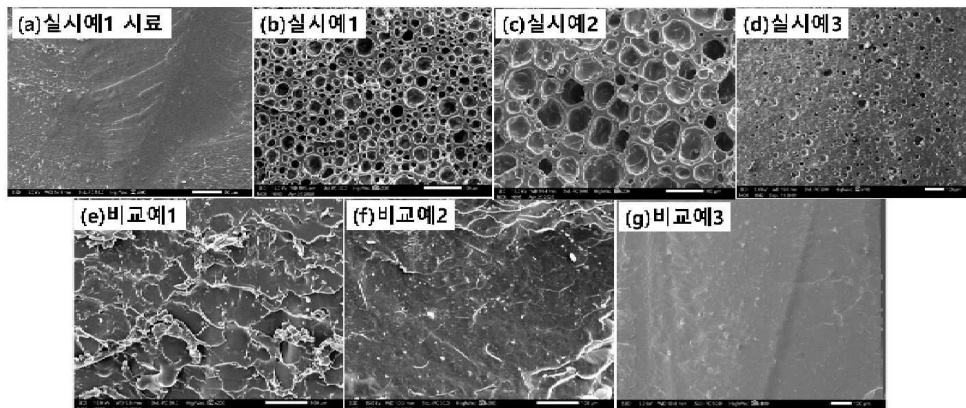
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 탄성 경화 미세 발포체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 종래 제성형이 불가능했던, 경화체를 제성형 할 수 있는 새로운 방법을 제공하는 기술에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 쇼어A 경도가 60 내지 90인 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지로부터 제조된 탄성 경화 미세 발포체 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 2203/06 (2013.01)

C08J 2205/044 (2013.01)

C08J 2375/08 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

산화프로필렌(Propylene oxide, C_3H_6O) 유닛과, 산화에틸렌(Ethylene oxide, C_2H_4O) 유닛을 포함하는, 쇼어A 정도가 60 내지 90인 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지로부터 발포되어 제조되고,

셀의 밀도(N_0)가 1.0×10^6 cell/cm³ 내지 10.0×10^6 cell/cm³ 이며, 발포비율(foaming ratio)이 10% 내지 70%인, 탄성 경화 미세 발포체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀은 평균입경이 0.5 내지 80 μm 인, 탄성 경화 미세 발포체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄성 경화 미세 발포체는, 기공율이 2% 내지 45% 인, 탄성 경화 미세 발포체.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄성 경화 미세 발포체는, 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지에 고압 이산화탄소가 주입된 후 발포되는 것인, 탄성 경화 미세 발포체.

청구항 6

폴리우레탄 수지를 사출 성형하여 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 제조하는 단계;

상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 유체가 포함되는 반응기에 투입하는 단계;

고압의 이산화탄소를 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지에 주입시키는 단계; 및 발포 단계;를 포함하고,

상기 폴리우레탄 수지는 산화프로필렌 유닛과, 산화에틸렌 유닛을 포함하는 것인, 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 쇼어A 경도가 60 내지 90인, 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 유체는 글리콜계 유체인, 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 이산화탄소 주입단계에서, 상기 이산화탄소는 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지의 이산화탄소 용해도(solubility)가 11.0% 이상을 가지도록 주입되는 것인, 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 발포시키는 단계는 80 내지 180 °C에서 수행되는 것인, 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법.

청구항 13

제6항 및 제 9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조되는 탄성 경화 미세 발포체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄성 경화 미세 발포체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄은 6대 합성 고분자 중의 하나이며, 물성이 우수하고 적용 분야가 광범위한 플라스틱 제품군으로 폴리올(-OH 화합물)과 이소시아네이트(-NCO 화합물)의 중합반응에 의해 생성된 우레탄(-NHCOO-) 결합을 포함하는 고분자 화합물을 통칭한다.

[0003] 폴리우레탄은 주로 연질 발포체(foam)과 경질 발포체로 사용되고 있으며, 자동차, 건축 내장재, 전자 제품, 포장재, 가구, 의류 등 산업용품에서 생활용품에 이르는 다양한 제품의 소재로 활용되고 있다.

[0004] 이러한 폴리우레탄 발포체는 발포용 조성물을 이용하여, 금형을 이용한 사출 성형하여 제조되는 것이 일반적으로, 상기 조성물은 폴리올과 이소시아네이트를 혼합하여 제조되거나, 혹은 열가소성을 가지는 폴리우레탄수지를 사용하여, 사출성형을 하는 것이 일반적이다.

[0005] 그러나 사출성형은, 발포체의 물성을 제어하기 위하여, 발포용 조성물의 조성부터 발포조건까지 제어가 필요했고, 금형을 이용하기 때문에, 복잡한 형태를 가지는 발포체의 제조가 어려우며, 특히, 미세한 부분의 성형 및 발포 셀의 형성이 어려워, 양질을 가지는 발포체의 구현이 어려운 문제점이 있었다.

[0006] 더욱이, 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 경우, 제조된 발포체의 재성형이 불가능할 뿐만 아니라, 발생하는 불량품은 폐기처분 해야하는 문제점이 있었다.

[0007] 따라서, 열경화성 폴리우레탄을 이용하여, 재성형이 가능한 새로운 발포체 제조방법이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제2017-0129202호(2017.11.24.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 경화된 폴리우레탄을 재성형 할 수 있는 새로운 발포체 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 보다 구체적으로 발포 이전에 폴리우레탄 수지를 사출성형을 이용하여 형상이 구현된 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 발포시킴으로써, 복잡한 형상을 가지는 탄성 경화 미세 발포체의 제조가 가능하고, 또한, 재성형이 가능한 탄성 경화 미세 발포체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 특히, 경화된 비-발포 폴리우레탄을 글리콜계 유체가 포함되는 반응기에서, 고압 이산화탄소를 주입시킨 후 발포시킴으로써, 단순한 공정에 의해 경화된 폴리우레탄의 발포가 가능하고, 그 발포비율(foaming ratio)이 20 % 이상을 가지는 탄성 경화 미세 발포체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명에 따른 탄성 경화 미세 발포체는 쇼어A 경도가 60 내지 90인 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지로부터 발포되어 제조되고, 셀의 밀도(N_0)가 1.0×10^6 cell/cm³ 내지 10.0×10^6 cell/cm³ 이며, 발포비율(foaming ratio)이 10% 내지 70%이다.
- [0014] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체에 있어서, 상기 셀은 평균입경이 0.5 내지 80 μ m일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체에 있어서, 상기 탄성 경화 미세 발포체는, 기공율이 2% 내지 45% 일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체에 있어서, 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 산화프로필렌(Propylene oxide, C₃H₆O) 유닛과, 산화에틸렌(Ethylene oxide, C₂H₄O)유닛을 포함하는 것 일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체에 있어서, 상기 탄성 경화 미세 발포체는, 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지에 고압 이산화탄소가 주입된 후 발포되는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법에 있어서, 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 유체가 포함되는 반응기에 투입하는 단계; 고압의 이산화탄소를 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지에 주입시키는 단계; 및 발포 단계;를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법에 있어서, 상기 반응기의 투입하는 단계 이전에, 폴리우레탄 수지를 사출 성형하여 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 제조하는 단계;를 더 포함하는 것인, 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법.
- [0020] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지는 산화프로필렌 유닛과, 산화에틸렌 유닛을 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법에 있어서, 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 쇼어A 경도가 60 내지 90일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법에 있어서, 상기 유체는 글리콜계 유체일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법에 있어서, 상기 이산화탄소 주입단계에서, 상기 이산화탄소는 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지의 이산화탄소 용해도(solubility)가 11.0% 이상을 가지도록 주입될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법에 있어서, 상기 발포시키는 단계는 80 내지 180 °C에서 수행되는 것 일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 탄성 경화 미세 발포체는 상기한 제조방법으로 제조된다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 탄성 경화 미세 발포체는, 경화된 폴리우레탄 수지를 글리콜계 용제 및 고압 이산화탄소를 포함시킨 후 발포시킴으로써 제조되는 것으로, 공정이 단순하고, 경화된 폴리우레탄 수지의 형태를 미리 구현한 뒤 발포시킴으로써, 복잡한 형상을 가지는 발포체의 용이 제조가 가능하며, 발포체 내부의 셀이 균질하게

형성되어, 우수한 특성을 가지는 탄성 경화 미세 발포체의 제조가 가능한 장점이 있다.

[0028] 더욱이 본 발명에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법은, 종래 재성형이 불가능했던 경화된 폴리우레탄 수지를 사용하여, 발포체로 구현할 수 있는 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 실시예들 및 비교예들에서 제조한 탄성 경화 미세 발포체의 단면의 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 4에서 제조한 탄성 경화 미세 발포체의 발포 전과 후의 사진을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 5에서 제조한 탄성 경화 미세 발포체의 발포 전과 후의 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0032] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0033] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0034] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0036] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 탄성 경화 미세 발포체 및 그의 제조방법을 제공한다.

[0037] 본 발명자는 종래 재성형이 불가능했던 폴리우레탄 수지의 경화체를 이용하여, 우수한 물성을 유지하면서도, 발포체로의 재성형이 가능한 방법에 대한 연구를 심화하였다.

[0038] 이에 따라, 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 글리콜계 유체가 포함되는 반응기에서, 이산화탄소를 주입시켜 포화시킨 후, 가열함으로써, 발포체가 형성되는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0039] 특히, 쇼어A 경도가 60 내지 90인 폴리우레탄 수지의 경화체를 사용할 경우, 균질한 셀을 가지고, 셀의 밀도(N_0)가 1.0×10^6 cell/cm³ 이상이며, 발포비율(foaming ratio)이 10 % 이상인 우수한 물성을 가지는 탄성 경화 미세 발포체를 구현할 수 있음을 확인하였고, 더욱이, 본 발명의 탄성 경화 미세 발포체는, 사출 성형을 통해 경화된 폴리우레탄 수지의 형상을 미리 구현함으로써, 복잡한 형태를 가지는 발포체의 형성이 용이한 장점을 가진다.

[0041] 이하, 본 발명에 따른 탄성 경화 미세 발포체에 대해 상세히 설명한다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄성 경화 미세 발포체는, 쇼어A 경도가 60 내지 90인 것일 수 있고, 바람직하게는 65 내지 85, 더 바람직하게는 70 내지 80인 경화된 비-발포폴리우레탄 수지를 발포시켜 제조된 것으로, 균질한 셀을 형성하며, 우수한 물성을 가진다. 구체적으로, 탄성 경화 미세 발포체는 셀의 밀도(N_0)가 1.0×10^6 cell/cm³ 내지 10.0×10^6 cell/cm³ 이며, 발포비율(foaming ratio)이 10% 내지 70%일 수 있으며, 발포체의 기공율(void fraction)은 2% 내지 45%일 수 있다. 더욱 구체적으로, 셀의 밀도는 2.0×10^6 cell/cm³ 내지 8.0×10^6 cell/cm³이고, 발포비율은 20 내지 60%일 수 있으며, 발포체의 기공율은 3 내지 40%일 수 있다. 상기 발포비율은, 후술하는 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지의 발포 전과 후의 밀도를 측정하여, 하기 식 2로 계산한 값을 의미하는 것이다.

[0043] [식 2] 발포비율(foaming ratio) = $(D_{in} - D_{out}) / D_{out} * 100(\%)$

- [0044] 상기 식 2에서 D_{in} 은 발포단계 이전의 시료의 밀도(g/mm^3), D_{out} 은 발포단계 이후, 시료의 밀도(g/mm^3)이다. 상기 시료는 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 의미한다.
- [0045] 또한, 상기 탄성 경화 미세 발포체는 셀의 평균입경이 0.5 내지 80 μm 인 것일 수 있고, 구체적으로 1 내지 55 μm 인 것일 수 있고, 보다 구체적으로는 5 내지 30 μm 인 것일 수 있다.
- [0046] 상기 탄성 경화 미세 발포체의 물성은 발포 후 상온($20^\circ C \pm 5\%$) 및 상습($45\% \pm 5\%$)에서 7일 동안 안정화시킨 후 측정된 것이다.
- [0047] 상기 셀은 열린 셀(open cell) 또는 닫힌 셀(closed cell)일 수 있고, 바람직하게는 닫힌 셀일 수 있다. 상기 탄성 경화 미세 발포체는, 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 발포시켜 제조되는 것일 수 있고, 이 때, 경화는 수지가 가교(crosslink)되어, 용매에 녹지 않고, 또한 용융(melting)되지도 않는 것을 의미하고, 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 완전경화 또는 반경화일 수 있으나, 바람직하게는 완전경화를 의미하는 것일 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 폴리우레탄 수지를 사출성형하여, 미리 특정한 형태로 성형된 성형체일 수 있으며, 구체적인 일 예로, 시트형, 구형, 다각형, 원뿔형, 원통형 및 이들의 혼합형 등과 같은 다양한 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 열경화성 폴리우레탄 수지가 경화된 경화체일 수 있으며, 산화프로필렌(Propylene oxide, C_3H_6O) 유닛과, 산화에틸렌(Ethylene oxide, C_2H_4O)유닛을 포함하는 것일 수 있다. 상세하게, 산화프로필렌과 산화에틸렌 유닛이 구조단위를 이루는 올리고머를 포함할 수 있으며, 상기 올리고머는 블록구조의 올리고머일 수 있다. 이와 같은 유닛을 동시에 포함하는 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 경화된 형상을 유지하며 안정적으로 발포될 수 있으며, 상술한 셀크기, 셀밀도 및 기공율 등과 같은 우수한 물성을 가지는 발포체로 제조될 수 있다.
- [0050] 상기 탄성 경화 미세 발포체는, 상기 열경화성 비-발포 폴리우레탄 수지에 고압의 이산화탄소를 주입시켜 포화시킨 후 발포되어 제조되는 것일 수 있다.
- [0051] 고압은 1 내지 10 MPa, 바람직하게는 5 내지 6 MPa를 의미할 수 있다.
- [0053] 이하, 본 발명에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄성 경화 미세 발포체의 제조방법은, 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 유체가 포함되는 반응기에 투입하는 단계; 고압의 이산화탄소를 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지에 주입시키는 단계; 및 발포시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는, 상술한 탄성 경화 미세 발포체를 제조하기 위한 방법일 수 있다.
- [0055] 상기 반응기에 투입하는 단계 이전에, 폴리우레탄 수지를 사출성형하여 경화된 비-발포 폴리우레탄을 제조하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 상기 사출성형은 공지된 사출성형법을 바람직하게 사용할 수 있고, 사출 성형 이후, 제조되는 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 특정한 형태로 성형된 성형체일 수 있으며, 구체적인 일 예로, 시트형, 구형, 다각형, 원뿔형, 원통형 및 이들의 혼합형 등과 같은 다양한 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 상술한 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지와 동일한 것을 사용할 수 있고, 상기 경화는 수지가 가교(crosslink)되어, 용매에 녹지 않고, 또한 용융(melting)되지도 않는 것을 의미하고, 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 완전경화 또는 반경화일 수 있으나, 바람직하게는 완전경화를 의미하는 것일 수 있다.
- [0058] 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 산화프로필렌(Propylene oxide, C_3H_6O) 유닛과, 산화에틸렌(Ethylene oxide, C_2H_4O)유닛을 포함하는 것일 수 있고, 쇼어A 경도는 60 내지 90인 것일 수 있고, 바람직하게는 65 내지 85, 더 바람직하게는 70 내지 80인 것일 수 있다. 상기 범위의 쇼어A 경도를 가지는 경우, 후술하는 이산화탄소의 주입단계에서, 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지 내부로의 이산화탄소의 용해가 바람직하게 수행될 수 있고, 성공적으로 발포될 수 있으며, 본 발명의 제조방법에 따라 제조되는 발포체의 물성이 우수하여 더욱 바람직하다. 상기 유체는 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지에 열에너지를 전달할 수 있는 것이라면 한정되지 않는다. 비한정적인 예로, 유체는 공지된 용매들 중에서 적절히 사용할 수 있으며, 바람직하게는 물 및 글리세린

(glycerin) 등을 포함하는 글리콜계 유체 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 바람직하게 글리세린(glycerin)이 사용될 수 있다.

- [0059] 상기 유체는 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 완전히 함침하도록 반응기에 투입되는 것일 수 있고, 또는 상기 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 부분적으로 함침되도록 반응기에 투입되는 것일 수 있다.
- [0060] 이산화탄소 주입단계에서, 상기 이산화탄소(CO₂)는 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지 내의 이산화탄소 용해도(solubility)가 8.0 % 이상을 가지도록 주입되는 것일 수 있고, 바람직하게는 11 % 이상을 가지도록 주입되는 것일 수 있으며, 가장 바람직하게는 13 % 이상 20% 이하를 가지도록 주입되는 것일 수 있다.
- [0061] 상기 용해도는 경화된 비-발포 폴리우레탄 내부로 함침되어 들어가는 이산화탄소의 함유량을 의미하는 것으로, 구체적으로, 비-발포 열경화성 폴리우레탄 수지를 25 mm * 25 mm * 1 mm로 절단한 시료를 이산화탄소 가스 주입 전과 후의 시료의 중량(g)을 측정하여, 아래 식 1로부터 계산된 값을 의미하는 것이다.
- [0062] [식 1] 용해도(solubility) = $(W_{out} - W_{in}) / W_{in} * 100(\%)$
- [0063] 상기 식 1에서 W_{out}은 가스 주입 후 시료의 무게(g) 이고, W_{in}은 가스 주입 전 시료의 무게(g)이다.
- [0064] 상술한 범위의 이산화탄소 용해도를 가지도록, 이산화탄소의 가압조건은 적절히 조절될 수 있고, 구체적으로 1 내지 10 MPa, 10 분 내지 48 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 5 내지 6 MPa, 2 내지 4 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 발포시키는 단계에서의 발포는 상술한 이산화탄소가 내부에 용해된 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지는 80 내지 180 ℃로 가열함으로써 수행되는 것일 수 있고, 바람직하게는 90 내지 150 ℃ 더 바람직하게는 120 내지 130 ℃에서 수행되는 것일 수 있다. 상술한 범위의 가열조건에서, 상기 비-발포 열경화성 폴리우레탄 수지내의 산화프로필렌(Propylene oxide, C₃H₆O) 유닛과, 산화에틸렌(Ethylene oxide, C₂H₄O)유닛이 고압의 이산화탄소와 열이 가해지는 과정에서 알콕시화 반응 및 열분해 반응이 수행되며, 발포되는 것일 수 있다.
- [0066] 상기 발포에 의하여 경화된 비-발포 열경화성 폴리우레탄 수지의 발포 전의 부피 대비, 발포 이후 발포체의 부피가 약 20% 더 증가하는 것일 수 있다. 구체적으로 가로 * 세로 * 두께의 값이 25 mm * 25 mm * 1 mm인 발포 전의 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지의 두께 대비, 발포 이후 두께는 1.8mm로 180% 증가되는 것일 수 있다.
- [0067] 상술한 단계를 수행하여 제조된 탄성 경화 미세 발포체는, 균질한 크기의 셀을 포함하고, 셀의 밀도(N₀)가 1.0x10⁶ cell/cm³ 내지 10.0 x10⁶ cell/cm³ 이며, 발포비율(foaming ratio)이 10% 내지 70%일 수 있다.
- [0068] 상기 셀의 평균입경은 0.5 내지 80 μm인 것일 수 있고, 구체적으로 1 내지 55 μm인 것일 수 있고, 보다 구체적으로는 5 내지 30 μm인 것일 수 있으며, 기공율(void fraction)은 3 % 이상일 수 있으며, 상기 셀은 열린 셀(open cell) 또는 닫힌 셀(closed cell)일 수 있고, 바람직하게는 닫힌 셀일 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄성 경화 미세 발포체는, 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지의 형상을 미리 구현해 놓고, 발포체를 구현할 수 있어, 복잡한 구조를 가지거나 형상을 가지는 발포체의 구현이 용이하고, 더욱이 종래 재성형이 불가능했던 경화체를 이용하여, 발포체를 구현함으로써, 재성형이 가능한 새로운 방법을 제공하는 효과를 가질 뿐만 아니라, 다양한 분야로의 적용을 시사한다.
- [0071] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0072] [실험방법]
- [0073] 1. 단면 특성
- [0074] 제조한 복합재료로 사출성형 된 열경화성 우레탄 시편(경화된 비-발포 폴리우레탄)의 단면을 주사전자 현미경(Scanning electron microscope, JEOL IT-500HR)을 10 kV 전압 조건에서 측정하였다.
- [0075] 2. 이산화탄소 용해도(solubility)
- [0076] 경화된 비-발포 폴리우레탄 수지를 25 mm * 25 mm * 1 mm로 절단 후 시료를 이산화탄소 가스 주입 전과 후의 시료의 중량을 측정하여, 아래 용해도 식 1을 이용하여, 이산화탄소의 용해도를 계산하였다.

[0077] [식 1] 용해도(solubility) = $(W_{out} - W_{in}) / W_{in} * 100(\%)$

[0078] 상기 식 1에서 W_{out} 은 가스 주입 후 시료의 무게(g) 이고, W_{in} 은 가스 주입 전 시료의 무게(g)이다.

[0079] 3. 발포비율(foaming ratio)

[0080] 발포 단계 이전의 시료와 발포 단계 이후, 발포된 시료의 밀도를 측정하여, 아래 식 2를 이용하여, 발포비율을 계산하였다.

[0081] [식 2] 발포비율(foaming ratio) = $(D_{in} - D_{out}) / D_{out} * 100(\%)$

[0082] 상기 식 2에서 D_{in} 은 발포단계 이전의 시료의 밀도(g/mm^3), D_{out} 은 발포단계 이후, 시료의 밀도(g/mm^3)이다.

[0083] 4. 발포체의 특성

$$V_f [cells/cm^3] = \left(\frac{\pi}{6}\right) d^3 N_f$$

$$N_0 [cells/cm^3] = \left(\frac{N_f}{1 - V_f}\right)$$

Where N_0 is cell density, N_f is foaming density and V_f is void fraction.

[0084]

[0085] 발포체의 평균 셀 크기(Average cell size), 셀 밀도(cell density), 밀도 비율(Relative density), 기공율(Void fraction)을 측정하였다.

[0086] 발포체의 주사전자현미경(이하, SEM) 이미지를 촬영한 후, 측정 프로그램(image J)를 통해 발포체에 형성된 셀의 크기 및 밀도를 측정하여 산출하였다.

[0087] 상기 기공율(void fraction)은 시료 전체의 부피에 대한 기공의 부피분율로부터 측정하였다.

[0089] [실시예 1]

[0090] 폴리우레탄 수지 경화체로 세라믹 우레탄 시트 A75(Misumi사의 UTSCM, shore A75, 회색)를 25mm * 25mm * 1mm으로 절단(0.85 g)하여 20 ℃에서 5.0 MPa의 압력으로 이산화탄소(CO₂)를 4시간 동안 주입하여, 이산화탄소 용해도가 13.1 %가 되도록 하였다. 이후, 글리세린 약 300g이 담긴 oil bath에 넣고, 130 ℃로 30초 동안 가열하여, 발포시켜 발포체를 제조하였다.

[0092] [실시예 2]

[0093] 상기 실시예 1에서 폴리우레탄 수지 경화체로 세라믹 우레탄 시트 A75(Misumi사의 UTSCM, shore A75, 회색)를 25mm * 25mm * 2mm으로 절단(0.85 g)하여 20 ℃에서 5.0 MPa의 압력으로 이산화탄소(CO₂)를 8시간 동안 주입하여, 이산화탄소 용해도가 17.7 %가 되도록 하였다. 이후, 글리세린 약 300g이 담긴 oil bath에 넣고, 130 ℃로 30초 동안 가열하여, 발포시켜 발포체를 제조하였다.

[0094]

[0095] [실시예 3]

[0096] 상기 실시예 1에서 발포온도를 100℃로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 발포체를 제조하였다.

- [0097]
- [0098] [실시예 4]
- [0099] 상기 실시예 1에서 폴리우레탄 수지 경화체로 우레탄 시트 A75(Misumi사의 UTSCM, shore A75, 투명)를 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 수행하여 발포체를 제조하였다.
- [0101] [실시예 5]
- [0102] 상기 실시예 1에서 시편의 크기를 지름이 25mm 두께 10mm인 원기둥 모양으로 절단하여 사용하였으며, 이산화탄소 용해도가 13%가 되도록 이산화탄소를 주입한 것을 제외하고 실시예1과 동일하게 수행하여 발포체를 제조하였다.
- [0104] [비교예 1]
- [0105] 폴리우레탄 수지 경화체로 세라믹 우레탄 시트 A50(Misumi사의 UTSCM, shore A50, 회색)를 25mm * 25mm * 1mm으로 절단(0.85 g)하여 20 ℃에서 5.0 MPa의 압력으로 이산화탄소(CO₂)를 4시간 동안 주입하여, 이산화탄소 용해도가 12.0 %가 되도록 하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 발포체를 제조하였다.
- [0107] [비교예 2]
- [0108] 상기 비교예 1에서 폴리우레탄 수지 경화체로 세라믹 우레탄 시트 A50(Misumi사의 UTSCM, shore A50, 회색)를 25mm * 25mm * 2mm으로 절단(1.07 g)하여 20 ℃에서 5.0 MPa의 압력으로 이산화탄소(CO₂)를 8시간 동안 주입하여, 이산화탄소 용해도가 16.8 %가 되도록 하는 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일하게 수행하여 발포체를 제조하였다.
- [0110] [비교예 3]
- [0111] 상기 비교예 1에서 발포온도를 100℃로 한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일하게 수행하여 발포체를 제조하였다.
- [0113] [비교예 4]
- [0114] 상기 비교예 1에서 시편의 크기를 지름이 25mm 두께 10mm인 원기둥 모양으로 절단하여 사용하였으며, 이산화탄소 용해도가 12%가 되도록 이산화탄소를 주입한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일하게 수행하여 발포체를 제조하였다.
- [0116] 상기 실시예들 및 비교예들에 대하여 하기와 같이 특성을 평가하였다.
- [0118] [실험예 1] 제조 조건 및 특성
- [0119] 상기 실시예들 및 비교예들에서 제조한 발포체의 제조조건 및 특성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예			비교예		
	1	2	3	1	2	3
시료 조성(E0, PO 포함 여부)	포함	포함	포함	미포함	미포함	미포함
시료 두께(mm)	1	2	1	1	2	1
CO ₂ 용해도(%)	13.1	17.7	10	12	16.8	12.3
발포온도(℃)	130	130	100	130	130	100
발포비율	47.3	54.5	20.7	1.1	0.7	1.8
셀의 평균직경(μm)	26.1	50.5	32.4	관찰불가	관찰불가	관찰불가
셀밀도(x10 ⁶ cell/cm ²)	4.75	5.66	2.07	X	X	X
기공율(%)	4	37	3	X	X	X

- [0121] [실험예 2] 발포 후 특성
- [0122] 상기 실시예 1에서 사용한 세라믹 우레탄 시트의 단면과 실시예 1 내지 3에서 제조한 발포체의 단면 SEM 이미지

를 각각 도 1(a) 내지 1(g)에 나타내었다.

[0123] 상기 도 1(b) 내지 (d)에서와 같이, 폴리우레탄 내에 산화프로필렌(Propylene oxide, C_3H_6O) 유닛과, 산화에틸렌(Ethylene oxide, C_2H_4O) 유닛이 포함되어 있는 시료는 발포가 되어 셀이 형성된 것을 확인할 수 있었으나, 비교예들은 발포가 제대로 이루어지지 않은 것을 육안으로도 확인할 수 있었다.

[0124] 도 2는 본 발명의 실시예1의 발포 전(#2), 실시예 1의 발포 후(#4), 실시예 4의 발포 전(#3) 및 실시예 4의 발포 후(#5)를 나타낸 사진이다.

[0125] 도 2를 참조하면 실시예 1 및 실시예 4의 경우 기존의 형상을 유지하면서 발포가 진행되어 부피가 증가함을 확인할 수 있었다. 특히 실시예 4의 경우 발포 전에는 투명성을 가지는 경화 폴리우레탄 시트 특성을 가지고 있었으나, 발포 후에는 기존의 형상을 유지하면서 부피가 증가함과 동시에 투명성을 상실하는 것으로 나타났다. 이는 폴리우레탄 시트 내에 다수의 공극(셀)이 형성되어 광을 산란시킴으로써 불투명성을 나타내는 것으로 경화된 비발포 폴리우레탄 시트가 경화된 발포 폴리우레탄 시트로 성공적으로 제조되었음을 시사하는 것이다.

[0126] 또한, 실시예 5의 발포 전과 후를 나타낸 시료를 사진으로 나타낸 도 3을 참조하면, 경화된 비발포 폴리우레탄 시트의 두께나 모양과는 상관없이, 형상을 유지하며 발포가 가능함을 확인할 수 있었다.

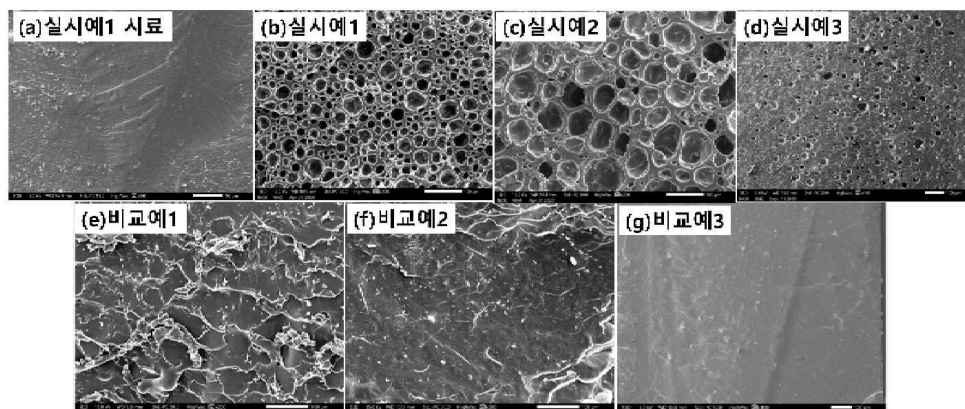
[0127] 이를 통해, 본 발명은 사출과 같은 공지의 고분자 성형 수단을 통해 폴리우레탄을 원하는 다양한 초기 형상으로 구현하되 경화된 폴리우레탄 성형품을 제공하고, 후속적으로 발포 공정을 수행함으로써 경화된 발포 폴리우레탄을 제공할 수 있다. 이러한 2단계 공정을 통해 폴리우레탄 성형품을 제조하는 기존의 공지의 고분자 성형 공정을 그대로 활용할 수 있으며, 후속 발포 공정을 통해 대량으로 경화된 발포 폴리우레탄 성형품을 제조할 수 있는 공정적 이점을 제공할 수 있다.

[0129] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

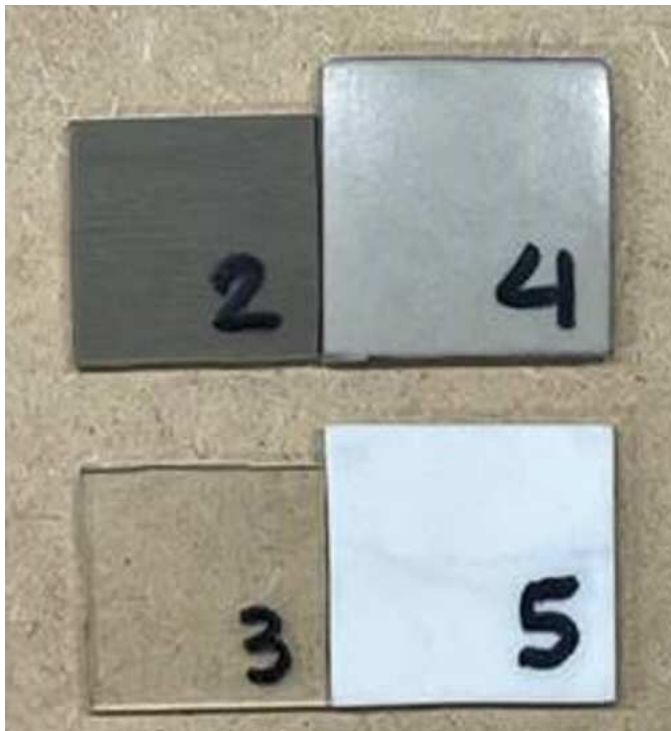
[0130] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

