



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0064305
(43) 공개일자 2018년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D06N 3/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D06N 3/0059 (2013.01)

D06N 3/0077 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0164987

(22) 출원일자 2017년12월04일

심사청구일자 2017년12월04일

(30) 우선권주장

1020160164245 2016년12월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

원종욱

서울특별시 동대문구 제기로 131 한신아파트 103동 602호

조은혜

인천광역시 남동구 간석4동 238-4

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 15 항

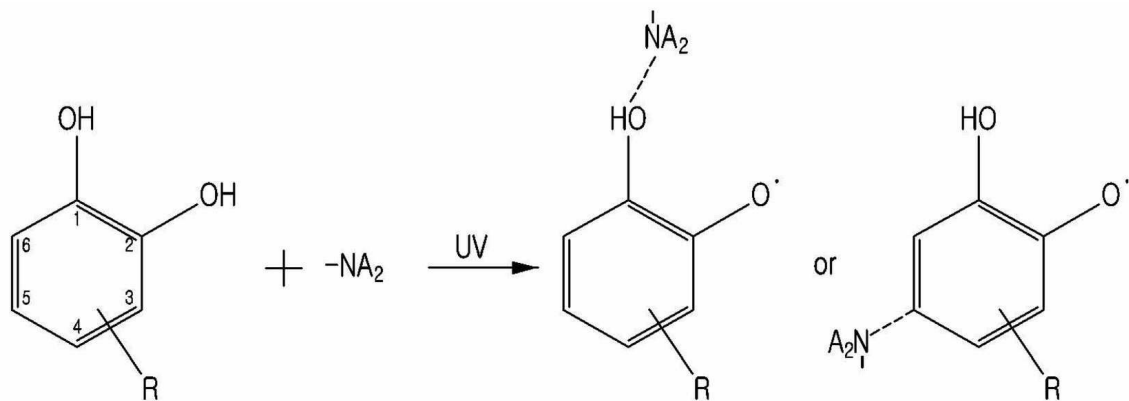
(54) 발명의 명칭 카테콜 유도체를 함유하는 코팅제 및 상기 코팅제를 이용한 가죽 상에 코팅막 또는 패턴 형성 방법

(57) 요약

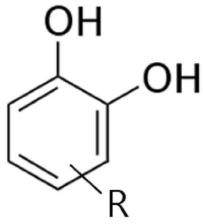
카테콜을 함유하는 코팅제 및 상기 코팅제를 이용한 가죽 상에 코팅막 또는 패턴 형성방법을 제공한다. 상기 코팅용 조성물은 하기 화학식 1로 나타내어지는 카테콜 유도체, 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화용 촉진제, 및 용매를 포함한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1a



[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알킬닐기이다.

(52) CPC특허분류

D06N 2209/142 (2013.01)

D06N 2209/1671 (2013.01)

D06N 2211/063 (2013.01)

D06N 2211/263 (2013.01)

D06N 2211/266 (2013.01)

(72) 발명자

김동영

경기도 부천시 상동로 196 다정한마을 2103동 190
1호

정지윤

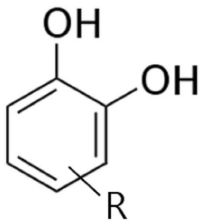
서울특별시 강북구 송중동 54-189 소망주택 401호

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내어지는 카테콜 유도체;
아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화용 촉진제; 및
용매를 포함하는 코팅용 조성물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알킬닐기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 카테콜 유도체는 우루시올, 라콜, 또는 티치올인 코팅용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화용 촉진제는 아민 또는 암모늄기를 갖는 올리고머 또는 고분자, 아민기를 갖는 나노입자, 또는 아민기를 갖는 알콕시 실란인 코팅용 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 암모늄기를 갖는 고분자는 PDDA (polydiallyldimethylammonium chloride)인 코팅용 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 아민기를 갖는 나노입자는 표면 상에 아민기가 노출된 실리카 나노입자인 코팅용 조성물.

청구항 6

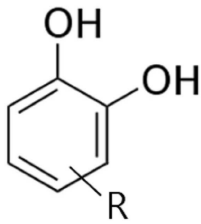
제1항에 있어서,
상기 조성물은 광개시제를 더 포함하는 코팅용 조성물.

청구항 7

하기 화학식 1로 나타내어지는 카테콜 유도체; 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화용 촉진제; 및 용매를 포함하는 코팅용 조성물을 제조하는 단계;
상기 코팅용 조성물을 가죽 표면 상에 프린팅하여 코팅막 또는 패턴을 형성하는 단계; 및
상기 코팅막 또는 패턴 상에 광을 조사하여 상기 카테콜 유도체들을 광경화하는 단계를 포함하는 가죽 상에 코

팅막 또는 패턴을 형성하는 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알킬닐기이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 카테콜 유도체는 우루시올, 라콜, 또는 티치올인 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화용 촉진제는 아민 또는 암모늄기를 갖는 올리고머 또는 고분자, 아민기를 갖는 나노입자, 또는 아민기를 갖는 알콕시 실란인 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 암모늄기를 갖는 고분자는 PDDA (polydiallyldimethylammonium chloride)인 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 PDDA와 광경화된 카테콜 유도체들은 상호침투성 폴리머 네트워크(Interpenetrated polymer network, IPN) 구조를 형성하는 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성하는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 아민기를 갖는 나노입자는 표면 상에 아민기가 노출된 실리카 나노입자인 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성하는 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 아민기를 갖는 알콕시 실란은 광경화 과정에서 졸-겔 반응을 통해 실록산 결합(-O-Si-O-)에 의한 실리카 네트워크를 형성하고,

상기 실리카 네트워크와 광경화된 카테콜 유도체들은 상호침투성 폴리머 네트워크(IPN) 구조를 형성하는 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성하는 방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 코팅용 조성물을 가죽 표면 상에 프린팅하는 것은 스탬핑 또는 스크린 프린팅을 이용하여 수행하는 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성하는 방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 광 조사는 UV 램프를 사용하여 수행하는 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코팅용 조성물에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 카테콜 유도체를 함유하는 코팅용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 소재의 고급화 측면에 있어서, 천연(天然) 소재 및 환경친화적 소재에 대한 니즈(needs)의 증가로 인하여, 최근, 천연 가죽의 수요가 늘고 있다. 천연 가죽은 동물의 털을 제외한 외피를 정제 및 가공한 것으로, 통기성, 내열성 및 고유의 엔틱(antique)함을 갖는 심미성 등의 장점을 발휘함에 따라, 의복, 장신구, 가방, 신발 등의 다양한 용품의 소재로써 널리 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 천연 가죽은 내구성이 약하고, 물에 닿으면 쉽게 손상되는 점, 무늬와 색상이 다양하지 못한 점 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점들을 극복하기 위한 방안으로 기존에는, 특히, 천연 가죽에 내구성을 부여하고, 곰팡이와 같은 세균 등의 번식을 방지하기 위해서, 가죽의 표면에 가죽 보호제나 광택제와 같은 코팅제를 도포하는 방법을 사용해왔다. 그러나, 대부분의 코팅제들은 유해한 화학제품으로 이루어져 있어서 환경친화적 측면에서 그 유해성이 문제가 되었다.

[0004] 한편, 전통적으로 율나무과(Anacardiaceae)에 속하는 낙엽교목인 율나무(Rhus verniciflua)에서 채취되는 생 율 또는 율 액을, 나무로 만든 장롱, 그릇, 수저, 상 등의 일상 생활용품에 천연 도료(paint and varnish)로 사용하여 왔다. 율칠이 된 물건인 칠기는 내수성, 내화학적, 견고성, 내염성, 내열성, 방부성, 방충성 및 절연성 등이 우수하여, 수 백년 전의 칠기가 아직까지도 발굴될 정도로 강력한 내구성을 자랑한다. 게다가, 율칠이 된 물건은 특유의 광택이 있고, 고급스러우며, 기품이 있는 심미성을 주는 장점을 발휘한다.

[0005] 일반적으로, 율칠을 수행할 시에 율 액은 라카아제(laccase)라는 효소에 의해 경화되는데, 이때, 상온, 구체적으로, 25℃, 습도 40% 내지 80%, 산소 분위기 등의 조건을 필요로 한다. 이 경우, 표면부터 건조되면서 막의 밑층이 공기와의 접촉을 막아 경화가 방해되어 주름이 생기기 쉬워, 막의 두께를 150μm 이하로 얇게 조절해야 하는 한계가 있다. 게다가, 라카아제를 사용하는 경화방법은 효소의 산화반응에 의하여 경화가 진행되기 때문에 적어도 하루 이상의 경화 시간이 걸리고, 건조 속도 또한 매우 느리다는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 소재가 습도 40% 내지 80%에서 형태 안정성이 유지되어야 하는 점, 칠장이라고 하는 향은 향습기를 필요로 요하는 점, 충분한 색상과 광택 및 우수한 표면 물성을 얻기 위해서는 5번 내지 10번의 도장을 해야하는 점 등으로 인하여, 라카아제를 이용한 경화방법은 산업적으로 생산성이 낮고 경제적으로 비효율적인 문제점이 있다.

[0007] 특히, 예를 들어, 가죽 등과 같은 유연한 소재에 율칠을 하게 되면 가죽의 견고성은 높일 수 있으나, 가죽 특유의 유연성을 잃는 문제점이 있다. 즉, 율을 가죽 소재에 단순히 코팅하게 되면, 경화된 율칠의 잘 부서지는(brittle) 특성 때문에 굳은 후의 경도가 커서 깨지기 쉬워진다. 또한, 율이 경화되는 조건(80% 내지 90% 상대 습도)에서 가죽 소재의 변형이 일어나는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2011-0013264호

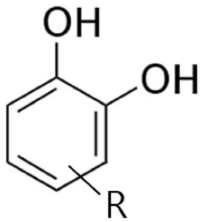
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상기 과제를 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 가죽 등과 같은 유연 소재에 무늬를 형성할 시, 형성되는 코팅 도막(film of paint)의 유연성을 유지하면서도 강도를 향상시킬 수 있는 코팅용 조성물을 제공함에 있다. 또한, 형성되는 코팅 도막의 표면 광택성, 방수성, 점착성 등을 향상시킬 수 있는 코팅용 조성물을 제공함에 있다.
- [0010] 나아가, 상기 코팅용 조성물을 사용하여 보다 간단한 방법으로 심미성 및 기능성이 동시에 향상된 무늬 형성된 가죽을 제조함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 코팅용 조성물을 제공한다. 상기 코팅용 조성물은 하기 화학식 1로 나타내어지는 카테콜 유도체, 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화용 촉진제, 및 용매를 포함한다.
- [0012] [화학식 1]



- [0013]
- [0014] 상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알킬닐기이다.
- [0015] 상기 카테콜 유도체는 우루시올(urushiol), 라콜(laccol), 티치올(thitsiol)일 수 있다.
- [0016] 상기 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화용 촉진제는 아민 또는 암모늄기를 갖는 올리고머 또는 고분자, 아민기를 갖는 나노입자, 또는 아민기를 갖는 알콕시 실란일 수 있다. 상기 암모늄기를 갖는 고분자는 PDDA (polydiallyldimethylammonium chloride)일 수 있다. 상기 아민기를 갖는 나노입자는 표면 상에 아민기가 노출된 실리카 나노입자일 수 있다. 상기 조성물은 광개시제를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성하는 방법을 제공한다. 앞서 설명한 코팅용 조성물을 제조한 후, 상기 코팅용 조성물을 가죽 표면 상에 프린팅하여 코팅막 또는 패턴을 형성한다. 상기 패턴 상에 광을 조사하여 상기 카테콜들을 광경화하여 가죽 상에 코팅막 또는 패턴을 형성한다.
- [0018] 상기 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화용 촉진제가 암모늄기를 갖는 고분자 구체적으로, PDDA (polydiallyldimethylammonium chloride)인 경우에, 상기 PDDA와 광경화된 카테콜들은 상호침투성 폴리머 네트워크(Interpenetrated polymer network, IPN) 구조를 형성한다.
- [0019] 상기 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화용 촉진제가 상기 아민기를 갖는 알콕시 실란인 경우에, 상기 아민기를 갖는 알콕시 실란은 광경화 과정에서 졸-겔 반응을 통해 실록산 결합(-O-Si-O-)에 의한 실리카 네트워크를 형성하고, 상기 실리카 네트워크와 광경화된 카테콜들은 상호침투성 폴리머 네트워크(IPN) 구조를 형성한다.
- [0020] 상기 코팅용 조성물을 가죽 표면 상에 프린팅하는 것은 스탬핑 또는 스크린 프린팅을 이용하여 수행할 수 있다. 상기 광 조사는 UV 램프를 사용하여 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따르면, 광 경화용 촉진제가 포함된 카테콜 유도체 포함 코팅용 조성물을 제공함으로써, 가죽 등과 같은 유연 소재에 무늬를 형성할 시, 형성된 코팅 도막(film of paint)의 유연성을 유지하면서도 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 형성되는 코팅 도막의 표면 광택성, 방수성, 점착성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 나아가, 상기 코팅용 조성물을 사용하여, 보다 간단한 방법으로 심미성 및 기능성이 동시에 향상된 무늬 형성된 가죽을 제조할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1a는 광경화 촉진제의 아민기가 카테콜 유도체 내에 라디칼이 형성되는 것을 촉진시키는 반응을 도식화한 개략도이고, 도 1b는 광경화 촉진제의 암모늄기가 카테콜 유도체 내에 라디칼이 형성되는 것을 촉진시키는 반응을 도식화한 개략도이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 우루시올과 PDDA를 함유하는 조성물 내의 광경화 반응을 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 일 실시예에 따른 우루시올과 표면에 아민기를 갖는 나노입자를 함유하는 조성물 내의 광경화 반응을 나타낸 개략도이다.
- 도 4는 옷 도막 형성 비교에 및 옷 도막 형성에 2에 따른 옷 도막들의 표면을 확대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 5는 옷 도막 형성에 1에서 사용된 스탬프(a) 및 옷 도막 형성에 1을 통해 얻어진 옷 도막들(b, c)을 나타낸 사진이다.
- 도 6은 옷 도막 형성에 2에서 사용된 템플릿(a) 및 옷 도막 형성에 2를 통해 얻어진 옷 도막들(b, c, d, e)을 나타낸 사진이다.
- 도 7은 옷 무늬를 형성하지 않은 천연 소가죽 및 옷 도막 형성에 2를 통해 얻어진 옷 무늬의 물 접촉각을 보여주는 사진이다.
- 도 8은 옷 도막 형성에 2를 통해 얻어진 옷 도막의 접착성을 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는 옷 도막 형성에 2를 통해 얻어진 옷 도막의 표면(a)과 UV 경화 대신 상온 경화에 의한 반응을 진행한 옷 도막의 표면(b)을 일반 카메라를 이용해 촬영한 사진들과 현미경 (DCM 300)으로 10배율로 촬영한 사진들을 나타낸다.

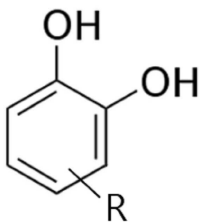
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0026] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.

[0028] 코팅용 조성물

- [0029] 본 실시예에 따른 코팅용 조성물은 하기 화학식 1로 나타내어지는 카테콜 유도체, 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화 촉진제, 및 용매를 함유할 수 있다. 상기 광경화 촉진제는 아민 또는 암모늄기를 갖는 올리고머 또는 고분자, 아민기를 갖는 나노입자, 또는 아민기를 갖는 알콕시 실란 즉, 아미노 알콕시 실란일 수 있다. 상기 카테콜 유도체 100 중량부에 대해 상기 광경화 촉진제는 1 내지 100 중량부, 구체적으로는 10 내지 70 중량부, 일 예로서 20 내지 50 중량부로 함유될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0030] [화학식 1]



- [0031]
- [0032] 상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알킬기, C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알킬닐기이다. 이 때, Cx-Cy는 탄소수 x 내지 탄소수 y를 나타내는 것으로 x와 y 사이의 모든 정수를 갖는 탄소수가 개시된 것으로 해석되어야 한다. 일 예로서, C10-30은 C13-C20, 구체적으로 C15-C18일 수 있다.

- [0033] 상기 코팅용 조성물 내에 서로 다른 R을 갖는 카테콜 유도체들이 함유될 수 있는데, 이러한 카테콜 유도체들의

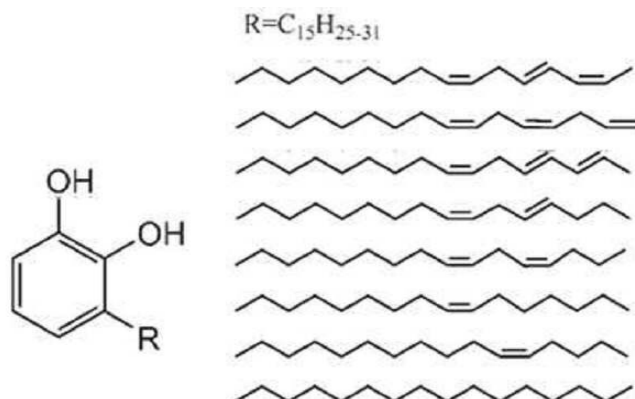
적어도 일부의 R기들은 불포화알킬기 즉, C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알킬닐기일 수 있다. 상기 불포화알킬기 내의 이중 또는 삼중 결합은 광경화과정에서 경화에 참여할 수 있고, 1 내지 5 개 구체적으로는 1 내지 3개의 이중결합 및/또는 삼중결합을 구비할 수 있다. 일 예로서, 상기 조성물 내에는 C₁₅H₂₅₋₃₁, C₁₇H₂₉₋₃₅, 또는 C₁₈H₃₁₋₃₇을 만족하는 서로 다른 R을 갖는 다수의 카테콜 유도체들이 함유될 수 있다.

[0034]

일 예로서, 상기 카테콜 유도체는 옷액의 주요 성분으로 옷이라고도 불리워지는 하기 화학식 2a로 나타낸 우루시올(urushiol), 하기 화학식 2b로 나타낸 라콜(laccol), 또는 하기 화학식 2c로 나타낸 티치올(thitsiol)일 수 있다. 우루시올의 경우 한국, 중국 및 일본에서 자라는 옷 나무(*Rhus vernicifera*), 라콜의 경우 베트남 및 타이완에서 자라는 옷 나무(*Rhus succedanea*), 그리고 티치올의 경우 미얀마, 캄보디아 및 태국(*Melanorrhoea usitata*)에서 자라는 옷 나무에서 얻어질 수 있다.

[0035]

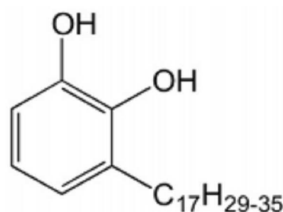
[화학식 2a]



[0036]

[0037]

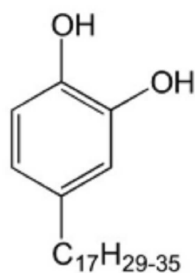
[화학식 2b]



[0038]

[0039]

[화학식 2c]



[0040]

[0042]

상기 아민기를 갖는 올리고머 또는 고분자는 폴리아민 또는 키토산일 수 있고, 상기 암모늄기를 갖는 고분자는 PDDA (polydiallyldimethylammonium chloride) 일 수 있다. 예컨대, 상기 PDDA의 분자량은 100,000 내지 900,000 일 예로 400,000 인 것일 수 있다.

[0043]

상기 아민기를 갖는 나노입자는 아민기로 표면 개질된 즉, 표면 상에 아민기가 노출된 무기 나노입자 더 구체적으로는 표면 상에 아민기가 노출된 실리카 나노입자일 수 있다. 상기 무기 나노입자는 코어와 셸을 갖는 코어-셸 구조를 가질 수 있고, 이의 코어는 친수성 블록과 소수성 블록을 갖는 블록 코폴리머가 자기조립되어 외부에 상기 친수성 블록이 노출된 구형 마이셀일 수 있고, 이의 셸은 무기 셸일 수 있고, 상기 무기 셸의 표면 상에

아민기가 노출되어 있을 수 있다. 상기 무기 쉘은 실리카 쉘일 수 있다. 상기 블록 코폴리머는 다이블록 코폴리머 또는 트라이블록 코폴리머일 수 있는데, 트라이블록 코폴리머는 일 예로서, PEO-PPO-PEO (polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide) 일 수 있다.

[0044] 상기 아민기를 갖는 알콕시에서 알콕시기는 탄소수 1 내지 3의 알콕시기일 수 있고, 상기 아민기는 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기, 또는 디아민기일 수 있다. 구체적으로, 상기 아민기를 알콕시 실란과 아민기와 더불어서 알콕시기를 3개 갖는 실란으로서, 예를 들어 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, (3-아미노프로필)트리메톡시실란, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 상기 코팅용 조성물은 광개시제를 더 포함할 수 있다. 상기 광개시제는 상기 카테콜 100 중량부에 대해 0.05 내지 1 중량부 구체적으로는 0.1 내지 0.5 중량부로 함유될 수 있다. 상기 개시제는 일 예로서, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone)일 수 있다.

[0046] 상기 용매는 아세톤, 크실렌, 테레핀, 물, 또는 이들의 복합용매일 수 있다.

[0048] 상기 코팅용 조성물은 카테콜 유도체, 광경화 촉진제, 및 용매를 혼합하여 제조될 수 있다.

[0049] 이 때, 상기 카테콜 유도체가 옷 즉, 우루시올, 라콜, 또는 티치올인 경우, 이러한 카테콜 유도체는 옷 액의 형태로 조성물 내에 투입되거나 혹은 옷 액으로부터 분리된 농축액의 형태로 투입될 수 있다.

[0050] 상기 옷 액은 옷나무에 상처를 내서 채취한 수액(생칠(生漆)이라고 불려짐)으로서, 우루시올, 라콜, 또는 티치올을 주성분으로 갖는 에멀전일 수 있다. 상기 생칠은 한국, 중국, 일본, 동남아 국가 등 어느 나라에서 생산된 것이든 문제되지 않는다.

[0051] 상기 옷 액은 상기 생칠을 중탕하여 수분을 증발시킨 정제칠일 수 있다. 상기 정제칠 내에 수분 함유율은 약 5% 이하일 수 있다.

[0052] 한편, 옷을 옷 액으로부터 분리하여 농축액으로 얻는 것은 생칠에 카테콜 유도체를 용해하는 용매를 넣은 후, 여과 및 상분리하여 고무질, 질소화합물 등을 함유하는 침전물을 제거하고 카테콜 유도체가 용해된 용액을 얻은 후, 이를 감압가열 일 예로서, 40 °C 내지 50 °C의 온도에서 감압가열하여 수행할 수 있다. 상기 용매는 옷을 녹일 수 있는 것이라면 크게 제한이 있지는 않으나, 페놀 또는 페놀 유도체를 녹일 수 있는 유기 용매, 예컨대, 아세톤(acetone), 크실렌(xylene) 또는 테레핀(turpentine) 등일 수 있다.

[0053] 상기 광경화 촉진제가 아민기를 갖는 나노입자인 경우, 상기 아민기를 갖는 나노입자는 나노입자의 표면을 아민기로 개질한 것이거나, 아민기를 갖는 나노입자 전구체로부터 나노입자를 합성한 것일 수 있다.

[0054] 상기 나노입자가 실리카 나노입자인 경우, 실리케이트를 산 또는 알코올 용액 내에서 졸-겔 반응시켜 실리카 나노입자를 합성한 다음, 상기 실리카 나노입자의 표면을 아민기를 갖는 알콕시실란으로 개질할 수 있다. 혹은, 아민기를 갖는 알콕시 실란과 실리케이트를 산 또는 알코올 용액 내에 혼합한 후 이 혼합물을 졸-겔 반응시켜 표면 상에 아민기가 노출된 실리카 나노입자를 형성할 수 있다. 상기 실리케이트는 일 예로서, TEOS (tetraethyl orthosilicate)일 수 있다.

[0055] 상기 졸-겔 반응시 반응액 내에 친수성 블록과 소수성 블록을 갖는 블록 코폴리머를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 블록 코폴리머는 상기 반응액 내에서 내부에는 소수성 블록이 응집하고 외부에 친수성 블록이 노출된 구형 마이셀을 형성할 수 있고, 상기 마이셀의 표면 상에 상기 졸-겔 반응을 통해 실리카 쉘이 형성될 수 있다.

[0056] 상기 아민기를 갖는 알콕시 실란에서 알콕시기는 탄소수 1 내지 3의 알콕시기일 수 있고, 아민기는 1차 아민기(-NH₂), 2차 아민기(-NRH), 또는 3차 아민기(-NR₂) 일 수 있다. 구체적으로, 상기 아민기를 알콕시 실란은 아민기와 더불어서 알콕시기를 3개 갖는 실란으로서, 예를 들어 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, (3-아미노프로필)트리메톡시실란, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 상기 코팅용 조성물을 사용한 코팅 방법

[0059] 상기 코팅용 조성물을 유연 기재, 예를 들어, 가죽의 표면 위에 코팅 또는 프린팅하여 코팅막 또는 패턴을 형성

할 수 있다. 구체적으로, 상기 가죽은 천연 가죽일 수 있으며, 예를 들어, 소 가죽, 양 가죽, 말 가죽 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 코팅 또는 프린팅은 스탬핑(stamping) 또는 스크린 프린팅(screen printing)을 사용하여 수행할 수 있다.

- [0060] 상기 조성물이 코팅 또는 프린팅된 기재 상에 광을 조사하여 코팅막 또는 패턴을 경화시킬 수 있다. 상기 광은 자외선(UV)일 수 있으며, 광 조사는 UV 램프를 사용할 수 있다. 상기 광 조사 시간은 10분 내지 70분, 구체적으로, 20분 내지 60분일 수 있다.
- [0061] 상기 광경화 과정에서 상기 코팅막 또는 패턴 내에서 광경화 촉진제의 아민기 또는 암모늄기는 카테콜 유도체 내에 라디칼이 형성되는 것을 촉진시킬 수 있다.
- [0062] 도 1a는 광경화 촉진제의 아민기가 카테콜 유도체 내에 라디칼이 형성되는 것을 촉진시키는 반응을 도식화한 개략도이고, 도 1b는 광경화 촉진제의 암모늄기가 카테콜 유도체 내에 라디칼이 형성되는 것을 촉진시키는 반응을 도식화한 개략도이다. 도 1a에서 A들은 서로에 상관없이 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 도 1a에서 B들은 서로에 상관없이 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.
- [0063] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 광경화 촉진제의 아민기 또는 암모늄기는 카테콜 유도체의 두 하이드록시기들 중 어느 하나에 작용하여 두 하이드록시기들 중 다른 하나에 산소 라디칼을 생성시킬 수 있다. 또는 광경화 촉진제의 아민기 또는 암모늄기는 카테콜 유도체의 벤젠고리의 5번 위치에 있는 탄소에 작용하여 두 하이드록시기들 중 어느 하나에 산소 라디칼을 생성시킬 수 있다. 생성된 탄소 라디칼들로 인해 카테콜 유도체들 사이의 라디칼 중합 반응이 촉진될 수 있다.
- [0064] 도 2는 일 실시예에 따른 우루시올과 PDDA를 함유하는 조성물 내의 광경화 반응을 나타낸 개략도이다.
- [0065] 도 2를 참조하면, 상기 암모늄기를 포함하는 고분자, 일 예로, PDDA는 도 1b를 참조하여 설명한 메커니즘을 통해 우루시올을 광경화시킬 수 있다. 그 결과, PDDA 사슬들 사이에 위치하던 우루시올이 광경화되면서 상호침투성 폴리머 네트워크(Interpenetrated polymer network, IPN) 구조를 형성할 수 있다.
- [0066] 도 2에서 우루시올을 예로 들어 설명하였으나, 우루시올 외에 라콜 및 티치올을 포함한 카테콜 유도체가 유사한 메커니즘을 통해 PDDA와의 상호침투성 폴리머 네트워크를 형성할 수 있다.
- [0067] 도 3은 일 실시예에 따른 우루시올과 표면에 아민기를 갖는 나노입자를 함유하는 조성물 내의 광경화 반응을 나타낸 개략도이다.
- [0068] 도 3c를 참조하면, 표면에 아민기를 갖는 나노입자의 아민기는 도 1a를 참조하여 설명한 메커니즘을 통해 우루시올을 광경화시킬 수 있다.
- [0069] 한편, 광경화 촉진제가 아민기를 갖는 알콕시 실란인 경우에는, 도 1a를 참조하여 설명한 메커니즘을 통해 우루시올이 광경화될 수 있다. 이와 더불어서, 상기 아민기를 갖는 알콕시 실란 또한 졸-겔 반응을 거칠 수 있고 이에 따라 실록산 결합(-O-Si-O-)에 의한 실리카 네트워크가 형성될 수 있다. 이 경우, 실리카 네트워크들 사이에 우루시올 고분자 사슬들이 침투하는 등 상호침투성 폴리머 네트워크(Interpenetrated polymer network, IPN)와 같은 구조를 형성할 수 있다.
- [0071] 이러한, 상기 코팅막 또는 패턴은 광경화를 통해 강도가 향상될 수 있다. 또한, 아민 또는 암모늄기를 갖는 광경화 촉진제는 카테콜 유도체 고분자 사슬에 결합되어 특히, 상호침투성 폴리머 네트워크(Interpenetrated polymer network, IPN) 구조를 형성함에 따라, 상기 코팅막 또는 패턴이 구부러지는 경우에도 크랙등을 발생시키지 않는 유연성을 부여할 수 있다.
- [0072] 이에 따라, 궁극적으로 형성되는 카테콜 유도체 특히 옷(우루시올, 라콜, 티치올) 무늬가 형성된 가죽은 고유의 유연성을 잃지 않으면서도 코팅 도막의 강도, 표면 광택성, 방수성, 점착성 등에서 우수한 물성을 발휘할 수 있다. 또한, 옷을 함유하는 조성물로 형성된 코팅막 또는 패턴은 내수성 및 항균 효과를 나타낼 수 있다. 따라서, 심미성과 기능성이 동시에 향상된 옷 무늬가 형성된 가죽을 제조할 수 있다. 이러한 가죽 제품은 의류, 가방류 외에 인테리어 마감재류(벽지 등), 자동차 내외장재류, 선박 내외장재류 등 다양한 용도에 부가 가치를 높일 수 있는 효과가 있다.

- [0074] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0076] <정제칠 제조예>
- [0077] 옷 나무 껍질에서 흘러내리는 액체인 생칠을 증탕하여, 서서히 가열하면서 수분의 함수율이 5% 이하가 되도록 교반 가열하여 정제칠을 얻었다.
- [0079] <옷 코팅제 제조예 1: PDDA 함유 옷 코팅제>
- [0080] 단량체인 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 (diallyldimethylammonium chloride)를, 라디칼 개시제인 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디하이드로클로라이드 (2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride) (단량체 대비 0.5 wt%)를 사용하여, 라디칼 중합을 진행하여 분자량이 400,000인 PDDA(poly(diallyldimethylammonium chloride))를 합성하였다.
- [0081] 상기 합성된 PDDA를 20wt% 함유하는 수용액 0.6g을 준비한 후, 상기 정제칠 제조예에서 얻어진 정제칠 3g과 혼합하여, 옷(정제칠)과 PDDA의 중량비율이 1:0.43인 광경화성 옷 코팅제를 제조하였다.
- [0083] <옷 코팅제 제조예 2: 아민기로 표면 개질된 실리카 나노입자 함유 옷 코팅제>
- [0084] 4g 의 비이온성 계면활성제(상품명: Pluronic 123 (PEO₂₀PP0₇₀PEO₂₀)가 녹아 있는 125 ml 의 염산(HCl)용액 내에 3g의 테트라에틸 오르쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 넣고, 40℃ 에서 20시간 동안 반응시켜, 실리카 나노입자를 합성하였다. 이후 필터링하여 얻어진 실리카 나노입자 1.1g을 톨루엔에 분산시키고, 4.1mmol의 아미노프로필트리메톡시실란(aminopropyltrimethoxysilane)을 넣고 24시간 반응시켜 표면이 아민기(amine)로 개질된 실리카 나노입자를 얻었다.
- [0085] 그런 다음, 표면 상에 아민기를 포함하는 실리카 나노입자 0.6g, 상기 정제칠 제조예로부터 얻어진 정제칠 3g, 및 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylformamide) 내에 7.5wt%의 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone)을 함유하는 광개시제 0.02g을 혼합하여, 옷(정제칠)과 표면 상에 아민기를 포함하는 실리카 나노입자의 중량비율이 1:0.2-인 옷 코팅용 조성물을 제조하였다.
- [0087] <옷 코팅제 제조예 3: 아미노 실란 함유 옷 코팅제>
- [0088] 정제칠 3g에 3-(아미노프로필)트라이에톡시실란 (3-(aminopropyl)triethoxysilane, APTES)을 0.6g과 7.5wt%의 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone)을 함유하는 광개시제 0.02g을 혼합하여, 옷(정제칠)과 APTES의 중량비율이 1:0.2인 옷 코팅용 조성물을 제조하였다.
- [0090] <옷 코팅제 제조예 4: 아미노 실란 함유 옷 코팅제>
- [0091] 정제칠 3g에 APTES을 0.6g을 혼합하여, 옷(정제칠)과 APTES의 중량비율이 1:0.2인 옷 코팅용 조성물을 제조하였다.
- [0093] <옷 도막 형성에 1>
- [0094] 패턴이 새겨진 스탬프에 광경화성 옷 코팅제를 묻히고, 천연 소 가죽 위에 찍어 옷 무늬를 형성하였다. 형성된 옷 무늬 상에, 자외선(UV) 램프로 1시간 동안 UV를 조사하여 상기 옷 무늬를 경화시켰다. 이때, 가죽과 램프 사이의 거리는 10cm이었으며, UV 램프의 강도는 180 MW/cm²을 유지하였다.

- [0096] <옷 도막 형성에 2>
- [0097] 스크린 프린팅용 템플릿을 제조하고, 상기 템플릿을 천연 소 가죽에 잘 접촉시켰다. 그 다음에, 광경화성 옷 코팅제를 템플릿 위에 닥터 블레이드(두께 200 μm)로 균일하게 밀어 옷 무늬를 프린팅하였다. 이후, 자외선 램프로 40분 동안 광을 조사하여 상기 옷 무늬를 형성하였다. 마찬가지로, 이때, 가죽과 램프 사이의 거리는 10cm이었으며, UV 램프의 강도는 180 MW/cm^2 을 유지하였다.
- [0099] <옷 도막 형성 비교예>
- [0100] 가죽 상에 정제칠을 프린팅한 후, 칠장(항온 항습기)에서 락카아제에 의한 경화반응에 의해 옷 코팅 도막을 형성하였다.
- [0102] 도 4는 옷 도막 형성 비교예 및 옷 도막 형성에 2에 따른 옷 도막들의 표면을 확대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 상기 옷 도막 형성에 2에서 옷 코팅제 제조에 1에 따른 옷 코팅제를 사용하였다.
- [0103] 도 4를 참조하면, 비교예에 따른, 락카아제에 의한 경화반응에 의해 형성된 옷 도막의 표면(a)은 경화 반응 중의 물이나 산소의 흡착에 의해 울퉁불퉁한 특성을 보이는 것을 알 수 있다. 반면, 옷 도막 형성에 2에 따른, 옷 코팅제 제조에 1에 따른 옷 코팅제를 사용하고, 광에 의해 경화된 옷 코팅 도막(b)은 표면이 매우 매끄럽게 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0105] 도 5는 옷 도막 형성에 1에서 사용된 스탬프(a) 및 옷 도막 형성에 1을 통해 얻어진 옷 도막들(b, c)을 나타낸 사진이다.
- [0106] 도 5를 참조하면, 옷 코팅제 제조에 1에 따른 옷 코팅제(옷 함량 70wt% 이상)를 스탬핑하여 제조된 옷 도막(b) 및 옷 코팅제 제조에 3에 따른 옷 코팅제(옷 함량 83wt% 이상)를 스탬핑하여 제조된 옷 도막(c)은, 상기 옷 코팅제 내에 옷이 고함량으로 함유된 경우에도, 가죽을 구부렸을 때 옷 무늬 내에 크랙이 발생하지 않는 등 높은 유연성을 가짐을 알 수 있다.
- [0108] 도 6은 옷 도막 형성에 2에서 사용된 템플릿(a) 및 옷 도막 형성에 2를 통해 얻어진 옷 도막들(b, c, d, e)을 나타낸 사진이다.
- [0109] 도 6을 참조하면, 옷 코팅제 제조에 1에 따른 옷 코팅제를 스크린 프린팅하여 제조된 옷 도막(b), 옷 코팅제 제조에 2에 따른 옷 코팅제를 스크린 프린팅하여 제조된 옷 도막(c), 옷 코팅제 제조에 3에 따른 옷 코팅제를 스크린 프린팅하여 제조된 옷 도막(d), 및 옷 코팅제 제조에 4에 따른 옷 코팅제를 스크린 프린팅하여 제조된 옷 도막(e) 모두 가죽을 구부렸을 때 옷 무늬 내에 크랙이 발생하지 않는 등 높은 유연성을 가짐을 알 수 있다.
- [0111] 도 7은 옷 무늬를 형성하지 않은 천연 소가죽 및 옷 도막 형성에 2를 통해 얻어진 옷 무늬의 물 접촉각을 보여주는 사진이다. 물 접촉각은 시료 상에 증류수 방울을 떨어뜨린 후, 접촉각 측정 장치(Phoenix 300, Surface Electro Optics Co.)를 이용해 측정하였다.
- [0112] 도 7을 참조하면, 천연 소가죽(a)은 물 접촉각이 0° 이고, 옷 코팅제 제조에 1에 따른 옷 코팅제를 사용한 도막(b)은 물 접촉각이 63.6° 이고, 옷 코팅제 제조에 2에 따른 옷 코팅제를 사용한 도막(c)은 물 접촉각이 71.3° 이고, 옷 코팅제 제조에 3에 따른 옷 코팅제를 사용한 도막(d)은 물 접촉각이 77.1° 로 나타났다. 이러한 결과로부터, 제조된 옷 코팅제들은 가죽에 발수 특성을 부여하고 있음을 확인할 수 있다. 나아가, 옷 코팅제 제조에 2에 따른 옷 코팅제와 옷 코팅제 제조에 3에 따른 옷 코팅제는 무기계인 실리콘 나노입자와 Si가 포함된 APTES를 각각 함유함에 따라, 옷 코팅제 제조에 1에 따른 옷 코팅제 대비 발수 특성이 더 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0114] 도 8은 옷 도막 형성에 2를 통해 얻어진 옷 도막의 접착성을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 실험 방법으로는,

크로스 헤치 커터(ISO 2409 방법)를 사용하여, 가로, 세로 2mm 크기의 정방형을 만들고, 그 위에 접착 테이프를 균일하게 눌러 부착한 후 빠른 속도로 떼어내어 떨어지지 않고 남아있는 정방형의 수로부터 접착력을 측정하였다.

[0115] 도 8을 참조하면, 옷 코팅제 제조에 1에 따른 옷 코팅제를 사용한 도막(a), 옷 코팅제 제조에 2에 따른 옷 코팅제를 사용한 도막(c), 및 옷 코팅제 제조에 3에 따른 옷 코팅제를 사용한 도막(b) 모두, 가죽에 대한 높은 옷의 접착 특성을 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

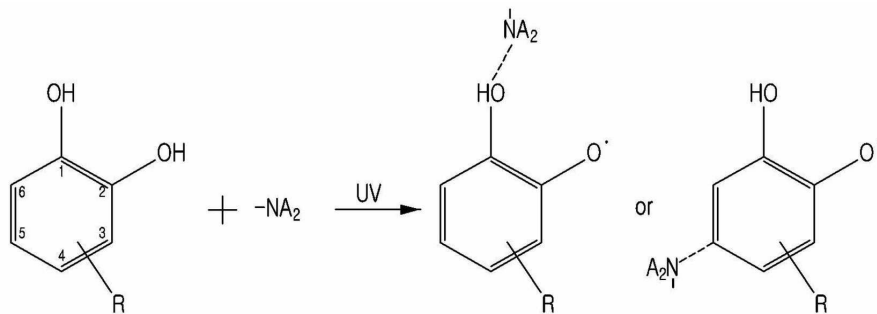
[0117] 도 9는 옷 도막 형성에 2를 통해 얻어진 옷 도막의 표면(a)과 UV 경화 대신 상온 경화에 의한 반응을 진행한 옷 도막의 표면(b)을 일반 카메라를 이용해 촬영한 사진들과 현미경 (DCM 300)으로 10배율로 촬영한 사진들을 나타낸다. 상기 옷 도막 형성에 2에서 사용된 옷 코팅제는 옷 코팅제 제조에 4에 따른 옷 코팅제이다.

[0118] 도 9를 참조하면, 옷 도막 형성에 2에서 사용된 옷 코팅제를 상온에서 UV를 통해 졸-겔 반응시킨 가죽 표면(a)은 매끈한 표면을 나타내는 반면, 상온에서 졸-겔 반응시킨 가죽 표면(b)은 많은 주름을 나타내는 것을 볼 수 있다.

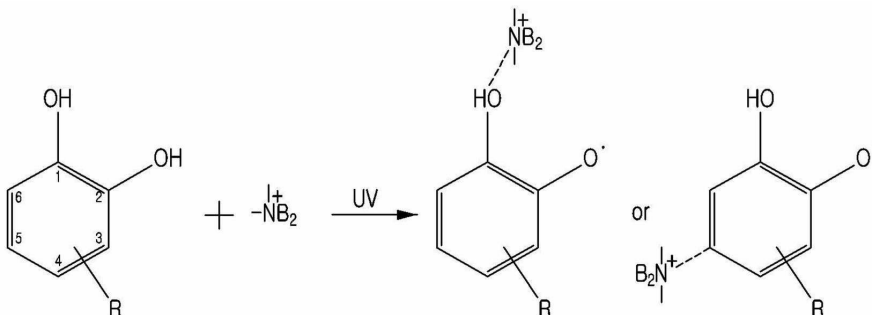
[0120] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

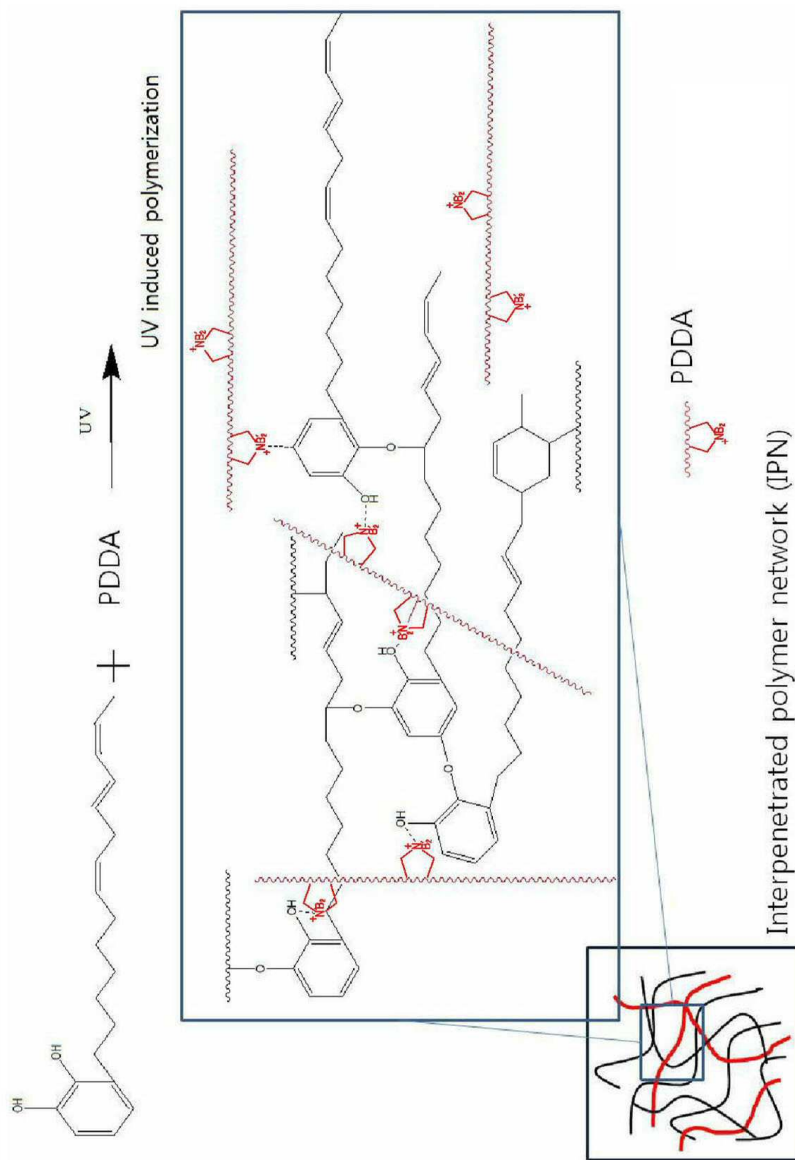
도면1a



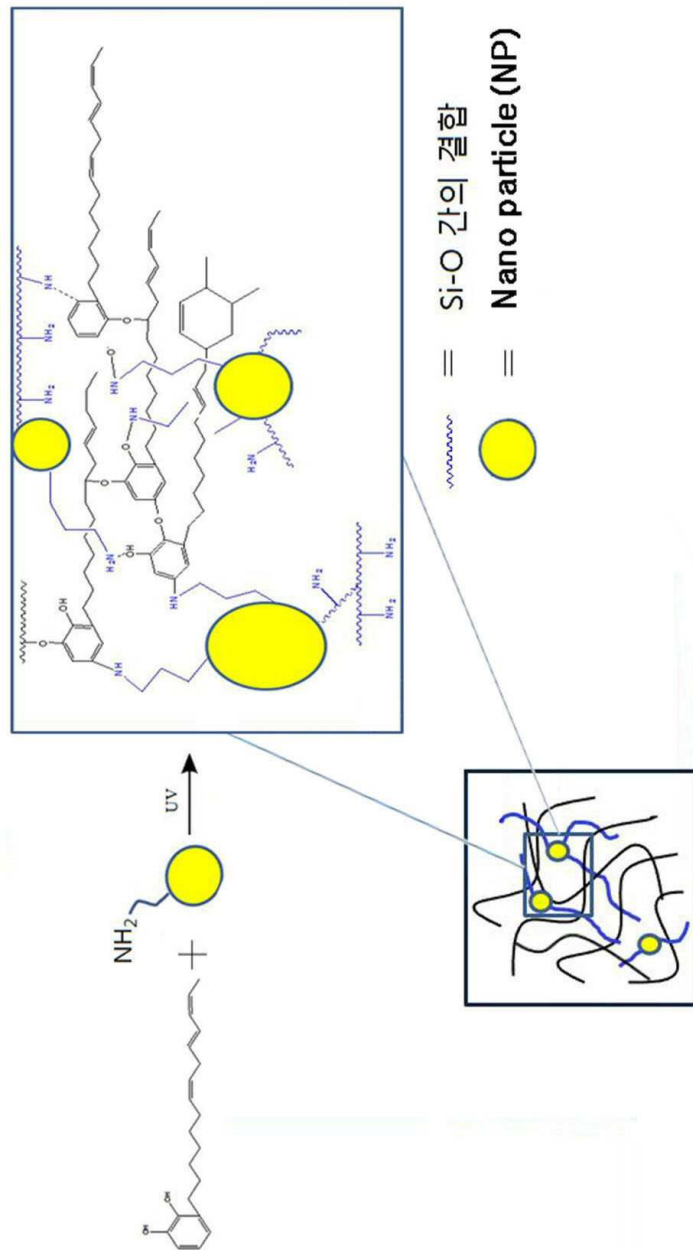
도면1b



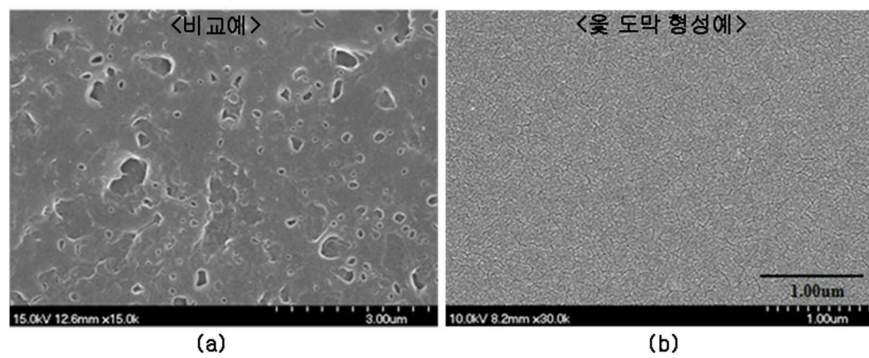
도면2



도면3



도면4



도면5



(a)

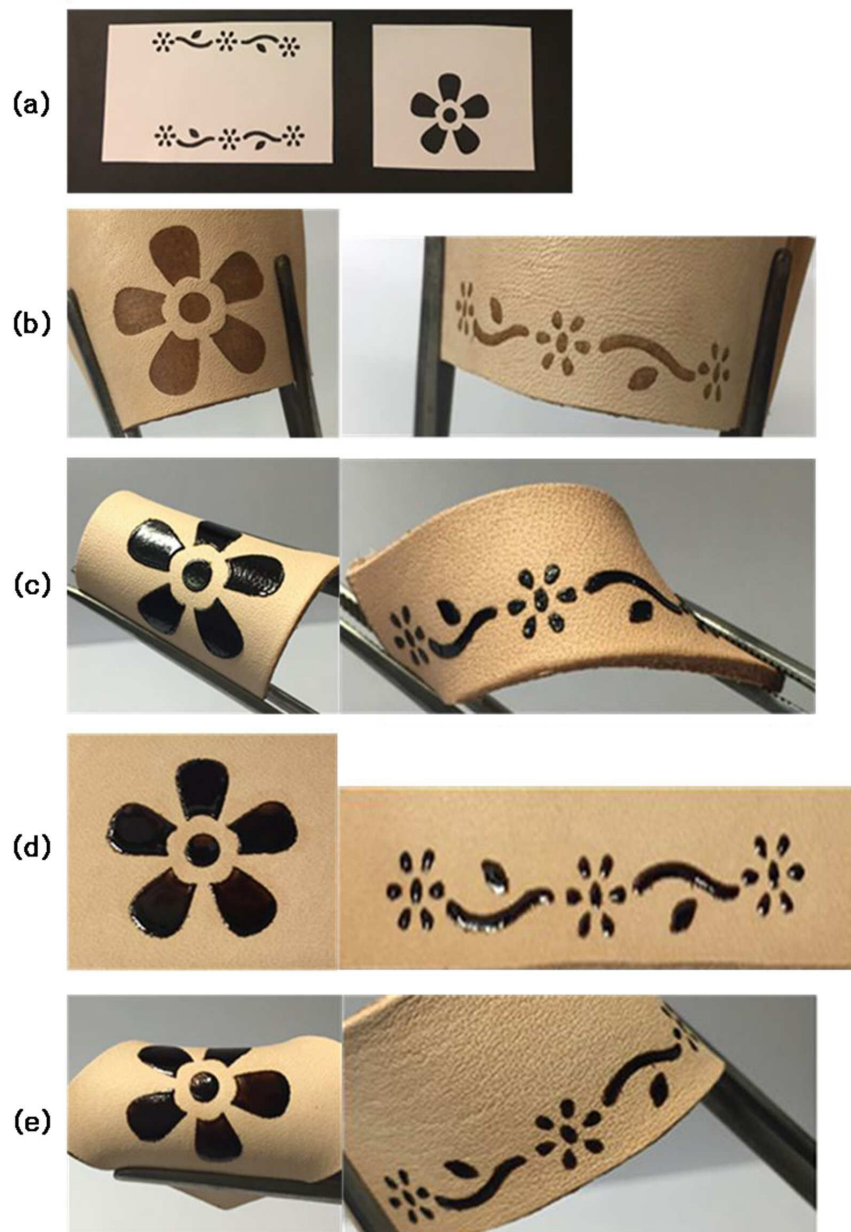


(b)

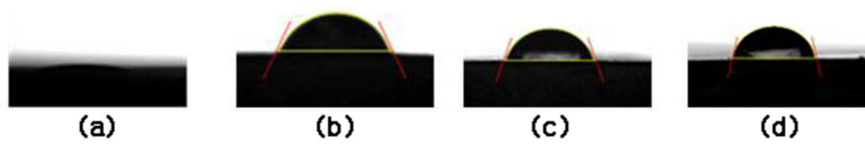


(c)

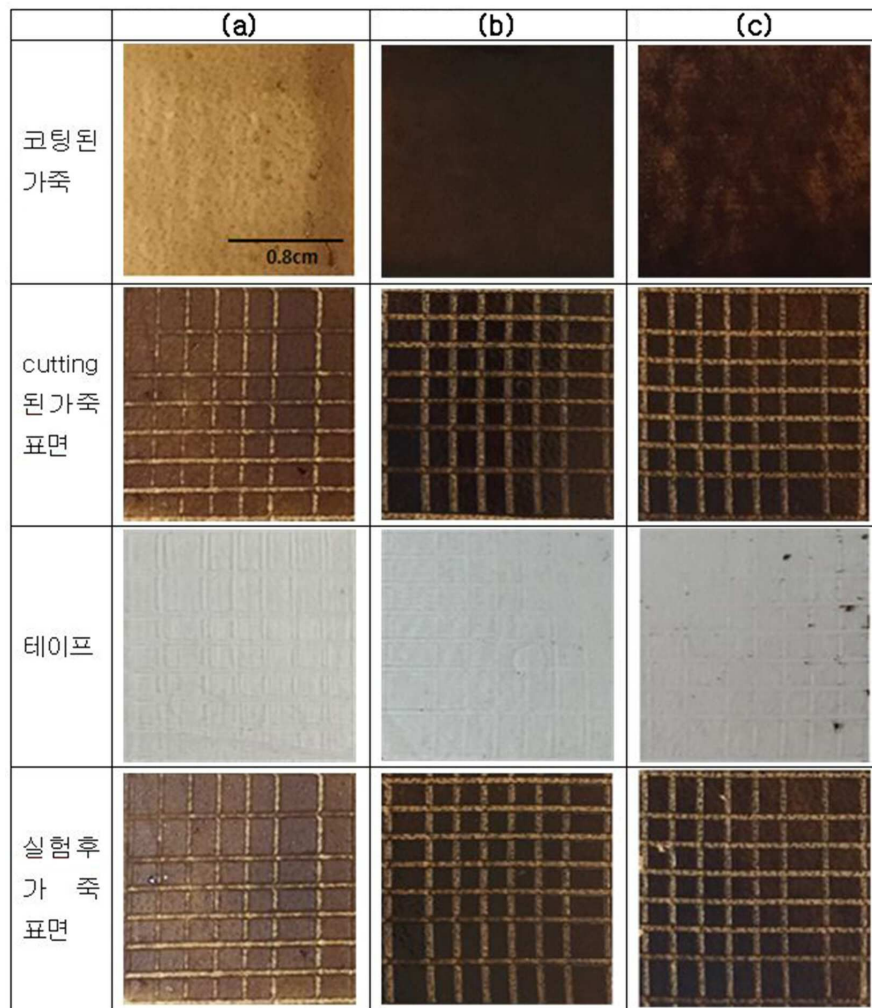
도면6



도면7



도면8



도면9

