(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0084519
(43) 공개일자 2020년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01J 13/14* (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
*C08G 18/50* (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
*C09B 57/00* (2006.01) *G01L 1/24* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B01J 13/14* (2013.01)
*C08G 18/10* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0000523
(22) 출원일자 2019년01월03일
심사청구일자 2019년01월03일

(71) 출원인
**충남대학교산학협력단**
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
**이경진**
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101-401
**오준학**
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 교수아파트 8-1602
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인 플러스**

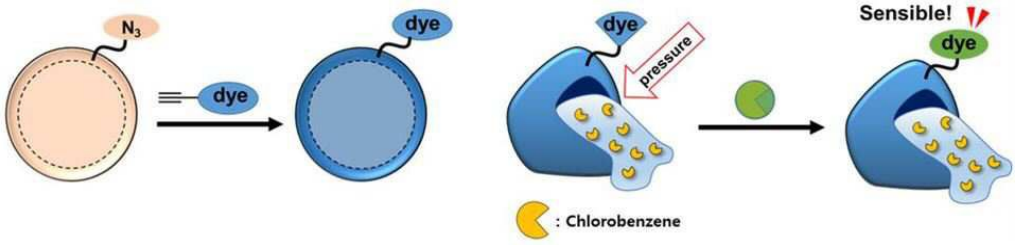
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄 마이크로캡슐, 변색성 마이크로캡슐 및 이를 이용한 변형 센서**

## (57) 요 약

본 발명은 폴리우레탄 마이크로캡슐, 이를 이용하여 제조되는 변색성 마이크로캡슐 및 이를 포함하는 변형 센서에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도5



(52) CPC특허분류
*C08G 18/5021* (2013.01)
*C08L 75/04* (2013.01)
*C09B 57/00* (2013.01)
*G01L 1/24* (2013.01)
(72) 발명자
**정한진**
대전광역시 유성구 대학로 161, 105호

**길만재**
대전광역시 서구 청사로 281, 205동 603호 (둔산동, 샘머리아파트2단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018013136
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프런티어사업
연구과제명 유연 센서용 소프트 나노소재 개발
기 여 율 1/1
주관기관 포항공과대학교
연구기간 2013.09.01 ~ 2020.08.31

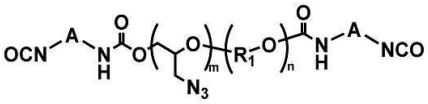
# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 프리폴리머로부터 유도되는 우레탄 중합체로 이루어진 막을 포함하는 폴리우레탄 마이크로캡슐.

[화학식 1]



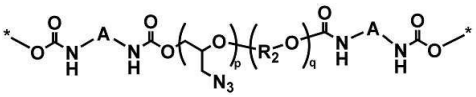
(상기 화학식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.)

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 단위체를 포함하는 것인 폴리우레탄 마이크로캡슐.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_2$는 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, p 및 q는 각각 1 내지 100의 정수이다.)

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 마이크로캡슐은 막 내에 변색유도용매를 포함하는 폴리우레탄 마이크로캡슐.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 마이크로캡슐은 평균직경이 5 내지 100㎛인 폴리우레탄 마이크로캡슐.

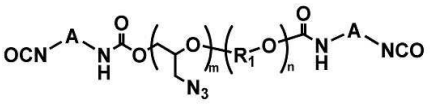
### 청구항 5

(a) 디이소시아네이트계 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 프리폴리머를 제조하는 단계 및

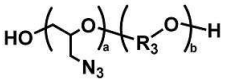
(b) 상기 프리폴리머를 함유한 프리폴리머 용액을 폴리올 화합물을 함유한 계면활성액에 적하하여 유화 계면 중합하는 단계

를 포함하는 폴리우레탄 마이크로캡슐 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 3]



(상기 화학식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이며, 상기 화학식 3에서, $R_3$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, a 및 b는 각각 1 내지 100의 정수이다.)

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 디이소시아네이트계 화합물을 1:1 내지 1:5의 당량비로 반응하는 것인 폴리우레탄 마이크로캡슐 제조방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 프리폴리머용액은 변색유도용매를 포함하는 폴리우레탄 마이크로캡슐 제조방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서,

상기 프리폴리머 용액은 변색유도용매 100중량부에 대하여 프리폴리머를 50 내지 200중량부 함유하는 것인 폴리우레탄 마이크로캡슐 제조방법.

**청구항 9**

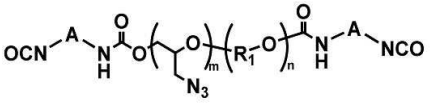
제5항에 있어서,

상기 폴리올 화합물은 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 폴리우레탄 마이크로캡슐 제조방법.

**청구항 10**

하기 화학식 1로 표시되는 프리폴리머로부터 유도되는 중합체로 이루어진 막 내에 변색유도용매를 포함하는 폴리우레탄 마이크로캡슐 및 상기 막 표면에 결착된 용매화발색 염료를 포함하는 변색성 마이크로캡슐.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.)

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 용매화발색 염료는 알카인기가 도입된 것인 변색성 마이크로캡슐.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 막 표면에 결착은 아자이드기와 알카인기의 클릭반응으로 이루어진 것인 변색성 마이크로캡슐.

**청구항 13**

제10항에 있어서,

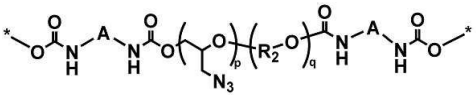
상기 용매화발색 염료는 라이하르트 염료인 변색성 마이크로캡슐.

**청구항 14**

제10항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 단위체를 포함하는 것인 변색성 마이크로캡슐.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_2$는 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, p 및 q는 각각 1 내지 100의 정수이다.)

**청구항 15**

제10항 내지 제14항 중에서 선택되는 어느 한 항의 변색성 마이크로캡슐을 포함하는 변형 센서.

**청구항 16**

제15항의 변형 센서를 이용하여 크랙 또는 스트레인을 감지하는 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 폴리우레탄 마이크로캡슐, 이를 이용하여 제조되는 변색성 마이크로캡슐 및 이를 포함하는 변형 센서에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 마이크로캡슐은 내부에 함유되는 물질에 따라 약물, 염색 등의 다양한 분야에 활용되고 있다. 이러한 마이크로캡슐은 내부 물질을 목표로 하는 대상에 전달하기 위하여 일종의 매개체의 기능을 수행하는 것으로, 내부 물질을 보호하거나 대상에 잘 전달되도록 하는 정도에 머무는 기술적 한계를 가지고 있다.

[0003] 한편, 폴리우레탄은 인장강도, 신율 등이 다른 고분자에 비하여 상대적으로 우수한 특성을 가진다. 이는 구조적으로 상당히 길고 유연한 소프트 세그먼트(soft segment)와 짧고 강한 하드 세그먼트(hard segment)를 형성하여 탄성 등의 물성을 가지고 있기 때문이다.

[0004] 이러한 폴리우레탄을 마이크로캡슐에 적용한다면 우수한 기계적 물성을 부여하는 것은 물론, 상기 마이크로캡슐을 함유하는 매트릭스의 활용가치를 높일 수 있을 것으로 기대되나, 마이크로캡슐에 폴리우레탄을 적용하더라도 관능기의 도입이 용이하지 않아 그 응용에 한계가 있다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0005] 본 발명의 목적은 특정 관능기의 도입이 용이하여 다양한 매트릭스에 적용이 가능하고 나아가 고기능성 소재로서 응용 범위를 확대할 수 있는 폴리우레탄 마이크로캡슐 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 폴리우레탄 마이크로캡슐에 염료를 도입하여 색 구현이 가능한 변색성 마이크로캡슐을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 외부 자극에 의해 색을 발현할 수 있는 변형 센서를 제공하는 것이다.

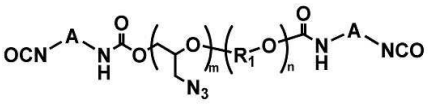
[0008] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 변형 센서를 이용하여 크랙 또는 스트레인을 감지하는 방법을 제공하는 것이다.

## *과제의 해결 수단*

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0010] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1로 표시되는 프리폴리머로부터 유도되는 우레탄 중합체로 이루어진 막을 포함하는 폴리우레탄 마이크로캡슐에 관한 것이다.

[0011] [화학식 1]

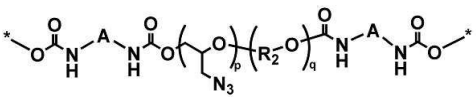


[0012]

[0013] (상기 화학식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.)

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 단위체(moiety)를 포함하는 것일 수 있다.

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] (상기 화학식 2에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_2$는 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, p 및 q는 각각 1 내지 100의 정수이다.)

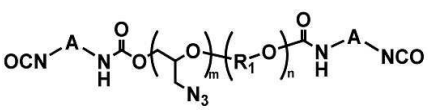
[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐은 막 내에 변색유도용매를 포함하는 것일 수있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐에 있어서, 상기 중합체는 중량평균분자량이 2,000 내지 50,000g/mol인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐은 평균직경이 5 내지 100㎛인 것일 수 있다.

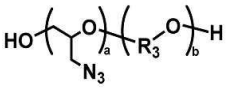
[0021] 본 발명의 다른 양태는 폴리우레탄 마이크로캡슐의 제조방법으로, a) 디이소시아네이트계 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 프리폴리머를 제조하는 단계 및 (b) 상기 프리폴리머를 함유한 프리폴리머 용액을 폴리올 화합물을 함유한 계면활성액에 적하하여 유화 계면 중합(emulsion interfacial polymerization)하는 단계를 포함하는 것이다.

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] [화학식 3]



[0025]

[0026] (상기 화학식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이며, 상기 화학식 3에서, $R_3$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, a 및 b는 각각 1 내지 100의 정수이다.)

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 디이소시아네이트계 화합물을 1:1 내지 1:5의 당량비로 반응하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐의 제조방법에 있어서, 상기 프리폴리머 용액은 변색유도용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐에 있어서, 상기 프리폴리머 용액은 변색유도용매 100 중량부에 대하여 프리폴리머를 50 내지 200 중량부 함유하는 것일 수 있다.

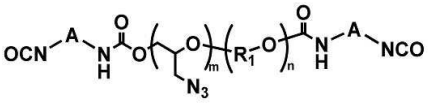
[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐에 있어서, 상기 폴리올 화합물은 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세롤 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐에 있어서, 상기 계면활성액은 아라비아검 및 탈이온수를 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐에 있어서, 상기 (b) 단계는 계면활성액을 교반하면서 상기 계면활성액에 프리폴리머 용액을 적하하여 실시되는 것일 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 다른 양태는 하기 화학식 1로 표시되는 프리폴리머로부터 유도되는 중합체로 이루어진 막 내에 변색유도용매를 포함하는 폴리우레탄 마이크로캡슐 및 상기 막 표면에 결착된 용매화발색 염료(solvato-chromic dye)를 포함하는 변색성 마이크로캡슐에 관한 것이다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

[0036] (상기 화학식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.)

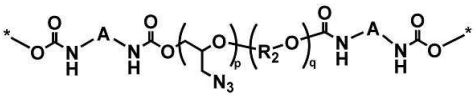
[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 변색성 마이크로캡슐에 있어서, 상기 용매화발색 염료는 알카인(alkyne)기가 도입된 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 변색성 마이크로캡슐에 있어서, 상기 막 표면에 결착은 아자이드기와 알카인기의 클릭반응으로 이루어진 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 변색성 마이크로캡슐에 있어서, 상기 용매화발색 염료는 라이하르트 염료(Reichardt's dye)인 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 변색성 마이크로캡슐에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 단위체를 포함하는 것일 수 있다.

[0041] [화학식 2]



[0042]

[0043] (상기 화학식 2에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_2$는 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, p 및 q는 각각 1 내지 100의 정수이다.)

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 변색성 마이크로캡슐에 있어서, 상기 폴리우레탄 마이크로캡슐은 평균직경이 5 내지 100㎛인 것일 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명의 다른 양태는 상기의 변색성 마이크로캡슐을 포함하는 변형 센서에 관한 것이다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 변형 센서는 외부 자극에 의해 마이크로캡슐이 붕괴되면서 색을 발현하는 것일 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 또 다른 양태는 상기의 변형 센서를 이용하여 크랙 또는 스트레인을 감지하는 방법에 관한 것이다.

## *발명의 효과*

[0048] 본 발명은 폴리우레탄 마이크로캡슐에 관능기의 도입이 용이하여 다양한 매트릭스에 적용할 수 있으며 이를 활용하여 고기능성 소재로서 응용 범위를 확대할 수 있는 효과를 가진다.

[0049] 또한, 본 발명은 폴리우레탄 마이크로캡슐에 염료를 도입함으로써 색 구현이 가능한 변색성 마이크로캡슐을 제공할 수 있다.

[0050] 또한, 본 발명은 외부의 물리적 힘과 같은 자극에 의해 색을 발현할 수 있어 매트릭스 내에서 크랙 또는 스트레인 등이 발생한 부분에 대한 시각적인 감지가 가능한 효과를 가진다.

[0051] 나아가, 캡슐 내부에 자가 복원이 가능한 물질을 함유하는 경우 크랙 등이 발생한 부분을 자가 치유할 수 있는 효과를 가진다.

## *도면의 간단한 설명*

[0052] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 우레탄 중합체의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 변색성 마이크로캡슐의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐(A) 및 실시예 2에 따른 변색성 마이크로캡슐(B)를 OM으로 측정한 것을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐을 SEM 사진으로 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 변색성 마이크로캡슐의 일 양태 및 상기 변색성 마이크로캡슐의 응용예로서 압력에 의해 캡슐 막이 붕괴되면서 캡슐 내부의 클로로벤젠이 흘러나와 막 표면의 염료와 반응하여 변색되는 것을 개략적으로 나타낸 것이다.

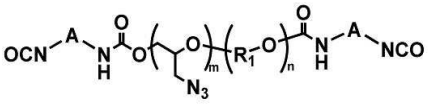
도 6은 본 발명에 따른 변색성 마이크로캡슐의 일 적용예를 나타낸 것으로, 크랙을 감지하거나(왼쪽) 스트레인에 의해 감지(오른쪽)하는 변형 센서로의 활용을 개략적으로 나타낸 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0053] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 폴리우레탄 마이크로캡슐 및 이의 제조방법, 변색성 마이크로캡슐 및 상기 변색성 마이크로캡슐을 함유하는 변형 센서에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 더 잘 이해될 수 있다. 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의해 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.

[0055] 본 발명의 일 양태에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐은 하기 화학식 1로 표시되는 프리폴리머로부터 유도되는 우레탄 중합체로 이루어진 막을 포함하는 것이다.

[0056] [화학식 1]

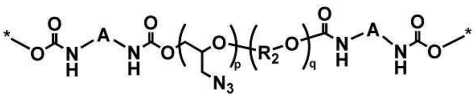


[0057]

[0058] 상기 화학식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다. 이때, 방향족기는 페닐기, 티오펜일기, 피디딘일기, 퓨란일기, 나프틸기 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 상기 우레탄 중합체는 폴리올 화합물과의 반응으로 제조되며, 하기 화학식 2로 표시되는 단위체를 포함하는 것일 수 있다.

[0060] [화학식 2]



[0061]

[0062] 상기 화학식 2에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_2$는 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, p 및 q는 각각 1 내지 100의 정수이다.

[0063] 상기 폴리올 화합물은 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세롤 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0064] 상기 우레탄 중합체는 그 분자량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 중량평균분자량이 2,000 내지 50,000g/mol, 구체적으로  3,000 내지 30,000g/mol인 것일 수 있다. 상기 범위에서 인장강도, 신율 등의 기계적 물성의 상승 효과를 가지나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다. 이때, 상기 중량평균분자량은 워터스(Waters)사 겔침투크로마토그래피(GPC) 장비를 이용하여 측정하였다. 분석 컬럼은 WATERS사의 Styragel HR을 사용하였으며, 표준물질로는 폴리스티렌을 사용하였다. 이동상 용매로는 HPLC급 테트라하이드로퓨란(THF)를 사용하고 컬럼히터 온도 40℃, 이동상 용매 흐름속도 1.0 mL/min의 조건으로 측정한 것이다.

[0065] 상기 폴리우레탄 마이크로캡슐은 막 내에 변색유도용매를 포함할 수 있다.

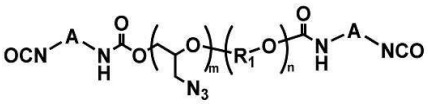
[0066] 상기 폴리우레탄 마이크로캡슐은 그 크기가 크게 제한되는 것은 아니지만, 목적하는 물성을 달성하는 범위 내에서 평균직경이 5 내지 100㎛, 구체적으로 10 내지 80㎛인 것일 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 양태에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐의 제조방법은

[0068] (a) 디이소시아네이트계 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 프리폴리머를 제조하는 단계 및

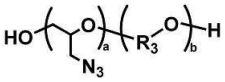
[0069] (b) 상기 프리폴리머를 함유한 프리폴리머 용액 및 폴리올 화합물을 함유한 계면활성액을 유화 계면 중합하는 단계를 포함한다.

[0070] [화학식 1]



[0071]

[0072] [화학식 3]



[0073]

[0074] 상기 화학식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, 상기 화학식 3에서, $R_3$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, a 및 b는 각각 1 내지 100의 정수이다.

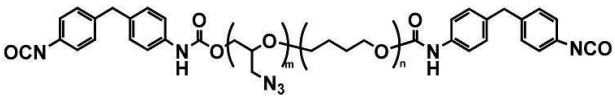
[0075] 상기 (a) 프리폴리머를 제조하는 단계는 아자이드기(-$N_3$)를 갖는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 디이소시아네이트계 화합물과 반응시켜 제조된 것일 수 있다.

[0076] 이때, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 디이소시아네이트계 화합물은 프리폴리머 말단이 이소시아네이트기로 캡핑될 수 있는 범위 내에서 당량비가 조절될 수 있다. 비한정적인 일예로 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 디이소시아네이트계 화합물은 1:1 내지 1:5, 구체적으로 1:2 내지 1:4의 당량비인 것일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 상기 디이소시아네이트계 화합물은 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 4,4'-메틸렌디페닐 이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트 등으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 캡슐 형성 및 캡슐 내 함유물질의 포획하면서 동시에 캡슐의 형성성을 보다 향상시키는 측면에서 4,4'-메틸렌디페닐 이소시아네이트를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0078] 일 구체예로, 상기 화학식 1의 프리폴리머는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0079] [화학식 4]



[0080]

[0081] 상기 화학식 4에서, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.

[0082] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol을 메틸렌디페닐 디이소시이아네이트(Methylene Diphenyl Diisocyanate, 이하, MDI)와 반응하여 제조된 것이다. 이때, 반응은 비활성기체 분위기 하, 반응온도 60 내지 80℃에서 실시하는 것일 수 있다.

[0083] 상기 poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol은 poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol(이하, poly(ECH-co-THF)diol) 공중합체 용액으로부터 제조되며, 아자이드화 반응을 통해 상기 poly(ECH-co-THF)diol에서 클로라이드기가 아자이드기로 치환된 것으로, 본 발명자의 특허출원 제2017-0012221호에 상세하게 기재되어 있다.

[0084] 상기 프리폴리머를 제조하는 단계 이후, 프리폴리머를 함유한 프리폴리머 용액을 폴리올 화합물을 함유한 계면활성액에 적하하여 유화 계면 중합하는 공정을 실시한다.

[0085] 상기 프리폴리머 용액은 용매와 혼합된 것일 수 있다.

[0086] 상기 용매는 바람직하게는 변색유도용매인 것일 수 있다. 이때, 변색유도용매는 용매화발색 염료(solvatochromic dye)와의 반응으로 변색을 유도하는 용매를 의미한다.

[0087] 상기 변색유도용매는 용매화발색 염료와의 반응으로 변색이 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 변색유도용매는 캡슐 막 내에 함유되어 있다가 막이 붕괴되는 경우 흘러나와 상기 캡슐 막 표면에 형성된 용매화발색 염료를 용해하면서 반응으로 변색을 유도할 수 있는 것이라면 그 종류에 크게 제한되지 않고 사용될 수 있다. 일 구체예로, 클로로벤젠, 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름, 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 등으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0088] 상기 프리폴리머 용액 내 프리폴리머의 함량은 본 발명의 목적을 달성하는 범위 내에서 적절하게 조절 가능하지만, 구체적으로 변색유도용매 100 중량부에 대하여 50 내지 200 중량부, 보다 구체적으로 80 내지 150 중량부인

것일 수 있다. 상기 범위에서 마이크로캡슐의 형성이 원활할 뿐 아니라 캡슐 내에 변색유도용매의 포획에 유리한 효과를 가지나, 이는 비한정적인 일예일 뿐, 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

[0089] 상기 계면활성액은 폴리올 화합물을 포함하는 것이다. 상기 폴리올 화합물로는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세롤 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 들 수 있다. 바람직하게는 1,4-부탄디올 및 글리세롤을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이는 유화 계면 중합에 의해 생성되는 중합체의 분자량을 높일 수 있는 측면에서 효과적이다.

[0090] 상기 폴리올 화합물은 계면활성액 전체 중량에 대하여 5 내지 50 중량%, 구체적으로 10 내지 30중량% 포함될 수 있으나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

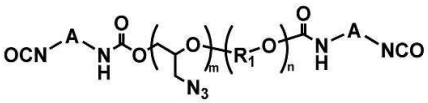
[0091] 또한, 계면활성액은 아라비아검 및 탈이온수의 아라비아 검 수용액을 포함할 수 있다. 이때, 상기 아라비아검은 계면활성액 전체 중량에 대하여 5 내지 30중량%, 구체적으로 10 내지 20중량% 포함될 수 있으며, 탈이온수는 잔여 함량으로 포함된다.

[0092] 상기 (b) 유화 계면 중합하는 단계는 계면활성액을 교반하면서 상기 계면활성액에 프리폴리머 용액을 적하하여 실시되는 것일 수 있다. 이때, 교반속도는 본 발명의 목적에 저해되지 않는 범위 내에서 적절하게 조절될 수 있으나, 비한정적인 예로 500 내지 1,500rpm, 구체적으로 600 내지 1,200rpm일 수 있다. 또한, 상기 프리폴리머 용액의 적하량은 분당 0.01 내지 0.2ml, 구체적으로 분당 0.02 내지 0.18 ml인 것일 수 있다. 상기 범위에서 마이크로크기 수준의 직경을 갖는 캡슐이 제조되며, 캡슐 내의 변색유도용매의 함유량 및 캡슐 수율 측면에서 효과적이나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

[0093] 상기 유화 계면 중합이 완료되면 수득되는 현탁액을 세척 및 진공 여과한 후 건조하는 공정을 거친다. 이때, 세척은 탈이온수 및 에탄올 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 필요에 따라 상기 건조 후 다시 세척하는 공정을 실시할 수 있다.

[0094] 본 발명의 다른 양태는 하기 화학식 1로 표시되는 프리폴리머로부터 유도되는 중합체로 이루어진 막 내에 변색유도용매를 포함하는 폴리우레탄 마이크로캡슐 및 상기 막 표면에 결착된 용매화발색 염료를 포함하는 변색성 마이크로캡슐을 제공하는 것이다.

[0095] [화학식 1]



[0096]

[0097] 상기 화학식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.

[0098] 이때, 상기 폴리우레탄 마이크로캡슐은 상술한 바와 같아 중복되는 내용은 생략한다.

[0099] 상기 용매화발색 염료는 상기의 변색유도용매에 의해 색이 변하는 염료이다. 일 구체예로, 라이하르트 염료(Reichardt's dye) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0100] 상기 용매화발색 염료는 관능기를 가지고 있지 않아 상기 폴리우레탄 마이크로캡슐로의 도입이 어렵다. 본 발명에서는 이러한 문제점을 인식하고, 상기 용매화발색 염료에 관능기를 도입하는 방법을 제공한다.

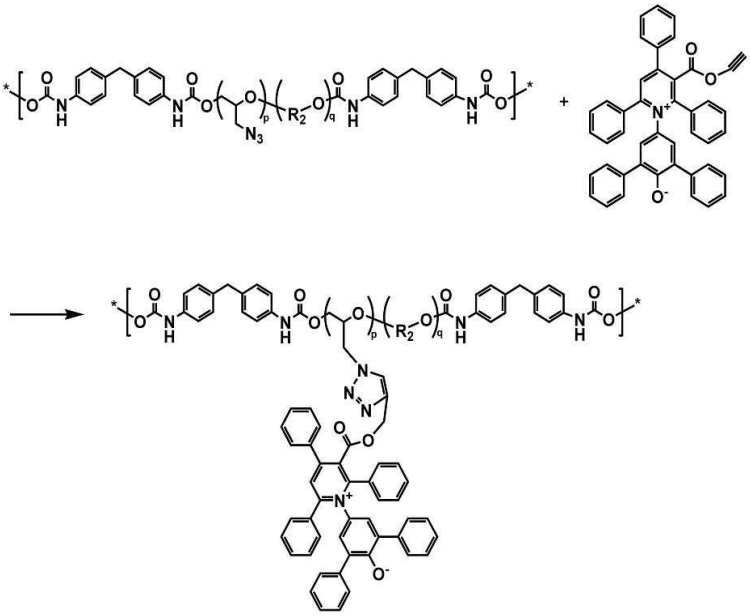
[0101] 상기 용매화발색 염료에 관능기를 도입하는 공정은 우선 염료 화합물에 카르복실기를 도입하는 것이다. 일 양태로 카르복실기를 도입하는 것은 디클로로메틸에틸에테르(1,1-dichloro methyl ethyl ether)와 티타늄클로라이드($TiCl_4$)를 이용하는 것일 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 구체예로, 라이하르트 염료0.5g, 티타늄클로라이드 1.4g 및 메틸렌클로라이드 18ml를 혼합한 용액에 디클로로메틸에틸에테르 1ml를 투입한 후에 90분 동안 반응시킨다. 이후, 염산(HCl)을 15ml를 투입하고, 24시간 동안 반응시킨 후 물과 메틸렌클로라이드를 사용하여 정제하는 것을 포함하여 실시될 수 있다.

[0102] 상기 카르복실화된 염료는 알카인기를 가지고 있는 알코올 화합물을 이용하여 에스테르화반응을 통해 염료에 알카인(alkyne)기를 도입한다.

[0103] 구체적으로, 상기 알카인기를 가지는 알코올 화합물로는 프로파길 알코올(propargyl alcohol) 등을 들 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 염료와 프로파길 알코올의 에스테르화 반응으로 카르복실화된 염료에는 아세틸렌기가 도입된다.

[0104] 상기 알카인기가 도입된 염료는 폴리우레탄 마이크로캡슐을 이루는 중합체 내의 아자이드기와 알카인기의 클릭 반응(click reaction)을 통해 염료가 캡슐 막 표면에 결착된다. 이때, 클릭 반응은 공지의 방법으로 실시될 수 있다. 구체적인 일예로서, 폴리우레탄 마이크로캡슐의 막 표면에 라이하르트 염료의 결착은 하기 반응식 1과 같은 클릭 반응으로 실시될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0105] [반응식 1]



[0106]

[0107] 상기 반응식 1에서, A는 $C_6$~$C_{30}$의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, $R_1$은 $C_1$~$C_{20}$의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.

[0108] 상기 막 표면에 결착된 염료에 의해 마이크로캡슐은 색상을 구현할 수 있으면서 동시에 열 또는 광에 의해 변색이 가능하다. 나아가 압력 등의 외부 물리적인 힘에 의해 캡슐이 붕괴될 경우 캡슐 내 물질에 의해 변색되는 것일 수 있다.

[0109] 본 발명의 또 다른 양태는 상기의 변색성 마이크로캡슐을 포함하는 변형 센서를 제공하는 것이다.

[0110] 본 발명의 일 양태에 따르면, 도 5에서 보는 바와 같이, 상기 변색성 마이크로캡슐은 폴리우레탄 마이크로캡슐 표면에 아자이드기와 염료에 도입된 알카인기의 클릭 반응을 통해 캡슐 막 표면에 염료를 도입한 것이다(왼쪽). 상기 변색성 마이크로캡슐은 매트릭스에 포함되어, 상기 매트릭스에 가해지는 수직항력 또는 장력과 같은 외부의 힘에 의해 캡슐 막이 붕괴되는 경우, 캡슐 내부에 함유되는 변색유도용매가 용출되어 막 표면의 염료를 변색시킴으로써 힘이 가해지는 부분을 시각적으로 용이하게 확인할 수 있다(오른쪽). 이는 외부의 물리적 힘에 의한 감지가 가능한 변형 센서로서의 기능을 수행하는 효과를 가진다.

[0111] 또한, 도 6에서 보듯이, 상기 변색성 마이크로캡슐을 담지한 매트릭스는 크랙 또는 스트레인이 발생하는 경우, 캡슐 내부의 변색유도용매가 흘러나오면서 표면의 염료와 반응하여 색이 변하여 크랙 또는 스트레인이 일어난 곳을 감지할 수 있다. 이는 외부의 물리적 힘의 종류 또는 세기에 따라 캡슐의 붕괴가 유도됨으로써 힘이 가해지는 위치를 정확히 분석할 수 있는 효과를 가진다.

[0112] 뿐만 아니라, 자가 복원 시스템에 활용할 수 있다. 일예로, 캡슐 내부에 자가 복원이 가능한 물질을 함유하는 경우, 크랙이 발생된 위치가 시각적으로 확인될 수 있는 것과 동시에 상기 복원 가능한 물질이 크랙 발생 지점에 충진되면서 자가 복원되는 효과를 가진다.

[0113] 이는 주기적으로 균열을 확인해야 할 필요가 있는 부품 또는 자재에 적용되어 균열 감지를 용이하게 파악할 수 있을 뿐만 손상의 악화를 미연에 방지하여 내구성 회복 및 증진에 더욱 효과적인 특성을 가져 다양한 분야로의 활용 가치가 높을 것으로 기대된다.

[0115] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 폴리우레탄 마이크로캡슐 및 이의 제조방법, 변색성 마이크로캡슐 및 상기 변색성 마이크로캡슐을 함유하는 변형 센서에 대하여 보다 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0117] (실시예 1)

[0118] 우레탄 프리폴리머의 제조

[0119] 미국공개특허 2014-0135453호를 참고하여 합성한 아자이드기($-N_3$)를 갖는 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol(이하, poly(GAP-co-THF)diol, MW=3,600g/mo, OH index가 0.65eq/kg)을, 메틸렌디페닐 디이소시이아네이트(Methylene Diphenyl Diisocyanate, 이하, MDI)와 1:2 당량비로 70℃, 질소분위기 하, 6시간 동안 반응시켜 우레탄 프리폴리머를 제조하였다.

[0120] 상기 반응은 poly(GAP-co-THF)diol 3g을 클로로벤젠 36 ml에 넣은 용액을 분당 0.1ml씩 MDI 0.68g을 클로로벤젠 3ml과 혼합한 용액이 담긴 반응기에 적하하는 방식으로 실시하였다. 이후 탈이온수로 세척 및 원심분리기를 이용한 침전을 통해 우레탄 프리폴리머를 수득하였다.

[0121] 수득된 우레탄 프리폴리머는 도 1의 FT-IR 분석 결과, 3309$cm^{-1}$에서 N-H stretching peak를, 2277$cm^{-1}$ 부근에서 N=C=O stretching peak를, 2102$cm^{-1}$ 부근에서 $-CH_2N_3$ stretching peak를, 1734$cm^{-1}$ 부근에서 C=O stretching peak를 확인하였다.

[0123] 폴리우레탄 마이크로캡슐의 제조

[0124] 다음으로, 클로로벤젠 100중량부에 대하여 상기 제조된 우레탄 프리폴리머를 100 중량부 포함시킨 프리폴리머 용액을 제조하였다. 또한, 아라비아 검(gum arabic)(Aldrich, suspending agent) 3.6 중량%, 1.4 부탄디올 1.8 중량%, 글리세롤 2 중량%, 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate) 0.0144중량% 및 잔여량의 탈이온수 20ml를 혼합하여 계면활성액을 제조하였다.

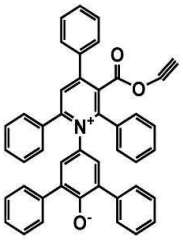
[0125] 이후, 상기 계면활성액을 반응기에 넣고 교반기를 이용하여 800rpm 교반속도로 교반하면서, 상기 제조한 프리폴리머 용액을 분당 0.166 ml로 적하하는 방식으로 25 ℃에서 유화 계면 중합을 실시하여 현탁액을 수득한 다음, 탈이온수로 세척 및 진공 여과시킨 후 건조하였다. 건조 후 에탄올 및 탈이온수를 1:4 중량비로 혼합한 용액으로 다시 세척한 후 건조하여 클로로벤젠이 함유된 폴리우레탄 마이크로캡슐(평균입경이 10 ㎛)을 제조하였다(도 4).

[0127] 변색성 폴리우레탄 마이크로캡슐의 제조

[0128] 상기에서 제조한 폴리우레탄 마이크로캡슐을 라이하르트 염료(Reichardt's dye)와 결착시키기 위하여, 하기 화학식 5로 표시되는, 카르복실화된 라이하르트 염료에 알카인기를 도입한 화합물을 사용하였다.

[0129] 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 상기에서 제조한 아자이드기를 갖는 폴리우레탄 마이크로캡슐을 클릭 반응(click reaction) 시켜 폴리우레탄 마이크로캡슐 막 표면에 라이하르트 염료를 결착시킴으로써 변색성 폴리우레탄 마이크로캡슐을 제조하였다.

[0130] [화학식 5]



[0131]

[0133] 구체적으로, 클릭 반응은 상기 폴리우레탄 마이크로캡슐 0.03g, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 0.015g 및 $CuSO_45H_2O$ 0.011g을 DMF 0.1g에 넣고, 질소분위기 하, 60℃에서 4시간 동안 실시하였다. 반응이 종료된 후, 메탄올을 이용하여 침전물을 수득하고, 이를 세척 및 건조하여 변색성 폴리우레탄 마이크로캡슐을 수득하였다.

[0134] 참고로, 상기 카르복실화된 라이하르트 염료는 1,1-디클로로메틸 메틸에테르(1,1-dichloromethyl methyl ether) 및 티타늄 테트라클로라이드($TiCl_4$)를 이용하여 염산 수용액(35wt% HCl)에서 24시간 교반하여 제조된 것을 사용하였다. 또한, 상기 카르복실화된 라이하르트 염료는 프로파길 알코올(propargyl alcohol)과 에스테르화(esterfication)를 통해 상기 화학식 5에서 보듯이 말단에 아세틸렌기를 도입하였다.

[0135] 도 2의 FT-IR 분석 결과에서 보듯이, 수득된 변색성 폴리우레탄 마이크로캡슐은 폴리우레탄 마이크로캡슐 대비, $2102cm^{-1}$에서의 $-CH_2N_3$ stretching peak의 intensity가 확연히 줄어든 것을 통해 클릭 반응에 의한 캡슐 표면에 라이하르트 염료가 결착되었음을 확인할 수 있었다.

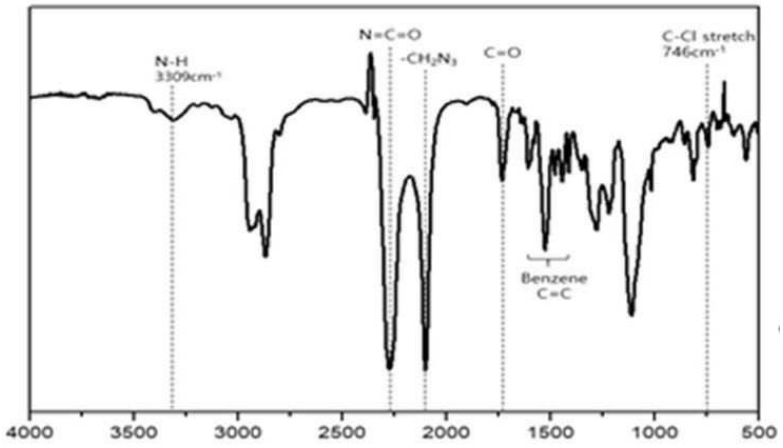
[0136] 또한, 도 3에서 보듯이, 염료가 도입되지 않은 폴리우레탄 마이크로캡슐(A)과 비교 시 염료가 도입된 변색성 마이크로캡슐(B)은 캡슐 내 클로로벤젠에 의해 색이 녹색으로 변화된 것을 광학현미경(Optical Microscope, MEIJI VCC-6574A, SANYO)을 통해 확인할 수 있었다.

[0137] 이는 다양한 매트릭스에 적용하여 크랙 또는 스트레인과 같은 외부의 물리적 힘에 의해 캡슐이 붕괴된 후 변색되는 것을 활용할 수 있어 힘이 가해지는 위치를 정밀하게 분석할 수 있고, 나아가 캡슐 내 자가 복원이 가능한 물질이 함유되는 경우 손상 위치를 시각적으로 확인하면서 동시에 자가 치유할 수 있는 등 그 응용 범위를 더욱 높일 수 있을 것으로 기대된다.

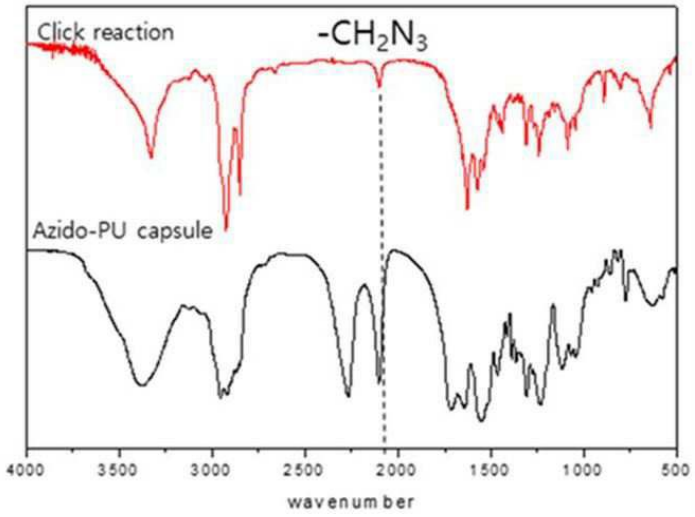
[0139] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있으며, 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

## 도면

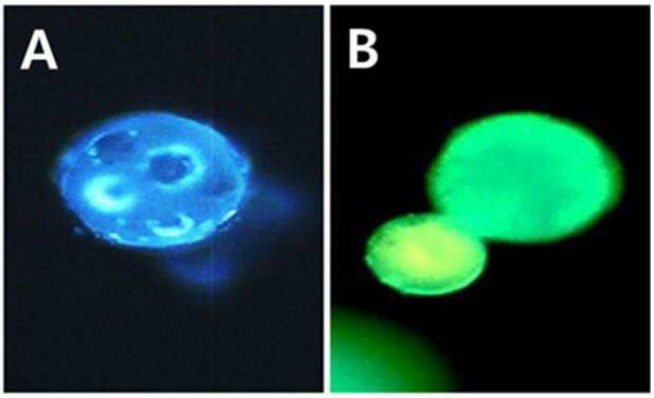
### 도면1



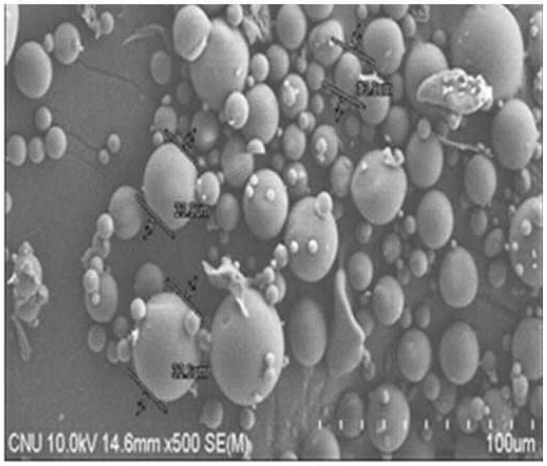

### 도면2



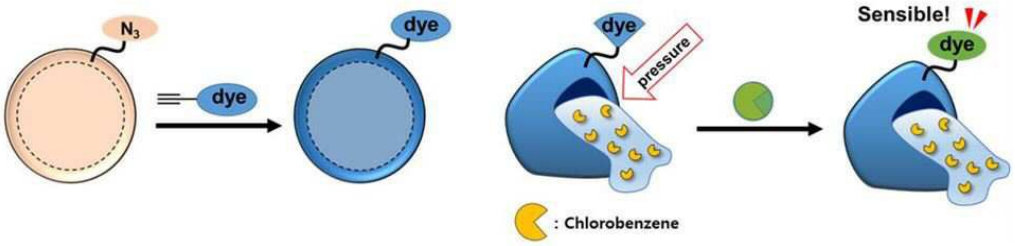

### 도면3



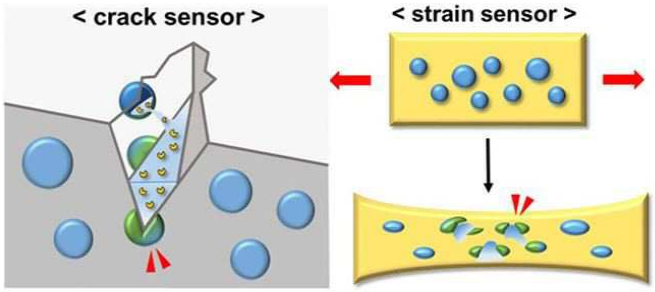
도면4


CNU 10.0kV 14.6mm x500 SE(M)
100um

도면5


N3
dye
dye
dye
pressure
Sensible!
dye
: Chlorobenzene

도면6


< crack sensor >
< strain sensor >