

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0019304 (43) 공개일자 2018년02월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 18/34 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/79 (2006.01) C08G 81/00 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/16 (2006.01) C08L 75/06 (2006.01)		(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(52) CPC특허분류 C08G 18/346 (2013.01) C08G 18/08 (2013.01)		(72) 발명자 정한모 울산광역시 남구 신북로79번길 14, 105동 1002호 (무거동, 무거동롯데캐슬)
(21) 출원번호	10-2016-0103475	정진환 울산광역시 북구 두부곡4길 17, 101동 603호(연암동, 엘지진로아파트) (뒷면에 계속)
(22) 출원일자	2016년08월16일	(74) 대리인
심사청구일자	2016년08월16일	특허법인다나
전체 청구항 수 : 총 17 항		
(54) 발명의 명칭 폴리우레탄계 복합수지 및 이의 제조방법		

(57) 요약

본 발명은 수분산 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 그래프트된 구조를 갖는 폴리우레탄계 복합수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 복합수지는 폴리에테르디올 화합물로부터 유도되는 연질 세그먼트를 특정 비율로 함유하는 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 그래프트된 구조를 가짐으로써 섬유 상에 코팅 시 높은 투습성과 방수성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 수분산 형태를 가져 친환경적이므로 스포츠 의류, 생활용 섬유 등에 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/48 (2013.01)
C08G 18/4833 (2013.01)
C08G 18/797 (2013.01)
C08G 71/04 (2013.01)
C08G 81/00 (2013.01)
C08J 5/04 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)
C08K 5/16 (2013.01)
C08L 75/06 (2013.01)

(72) 발명자

신현정

울산광역시 남구 돌길로 262, 1동 505호(달동, 삼
 산선경아파트)

다오 충 등

울산광역시 남구 대학로 93

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10048772

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 우수기술연구센터(ATC)기술개발사업

연구과제명 국제환경 규제 대응을 위한 친환경 텍스타일 코팅용 PUDs의 국산화 및 응용제품의 개발(2)

기 여 율 1/2

주관기관 (주)빅스

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015-1038

부처명 울산대학교 산학협력단

연구관리전문기관 울산대학교 산학협력단

연구사업명 중점연구소지원사업

연구과제명 (교내대응)그린에너지 하베스트-스토리지 소재/소자연구(3단계 1차년도)

기 여 율 1/2

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.09.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄; 및

상기 폴리우레탄 수지에 그래프트되고, 알케닐기, 아크릴기 및 메타크릴기로부터 선택되는 관능기를 갖는 폴리에틸렌글리콜 마크로머로부터 유도된 분지쇄를 포함하는 그래프트 공중합체를 포함하는 수분산 복합수지.

청구항 2

제1항에 있어서,

폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄는 연질 세그먼트와 경질 세그먼트를 포함하고,

상기 연질 세그먼트와 경질 세그먼트의 함량 비율은 10 내지 80 중량부:20 내지 90 중량부인 수분산 복합수지.

청구항 3

제2항에 있어서,

연질 세그먼트는 폴리에테르 디올 화합물로부터 유래되는 수분산 복합수지.

청구항 4

제3항에 있어서,

폴리에테르 디올 화합물은 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG), 폴리프로필렌글리콜(PPG) 및 폴리에틸렌글리콜(PEG)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 수분산 복합수지.

청구항 5

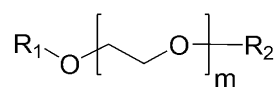
제1항에 있어서,

폴리에틸렌글리콜 마크로머로부터 유도된 분지쇄의 함량은 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄 100 중량부에 대하여 10 내지 90 중량부인 수분산 복합수지.

청구항 6

폴리우레탄 수지; 하기 화학식 1로 나타내는 폴리에틸렌글리콜 마크로머; 및 개시제를 포함하는 혼합물을 그래프트 중합하는 단계를 포함하는 수분산 복합수지의 제조방법:

[화학식 1]



화학식 1에서,

R₁은 알케닐기, 아크릴기 또는 메타크릴기이고,

R₂는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

m은 1 내지 100의 정수이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

R₁은 아크릴기 또는 메타크릴기이고,

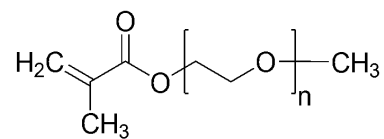
R₂는 메틸기, 에틸기 또는 프로필기인 수분산 복합수지의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 폴리에틸렌글리콜 마크로머는 하기 화학식 2로 나타내는 폴리에틸렌글리콜 마크로머인 것을 특징으로 하는 수분산 복합수지의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

n은 1 내지 100의 정수이다.

청구항 9

제6항에 있어서,

폴리에틸렌글리콜 마크로머의 분자량은 100 내지 3000 g/mol인 것을 특징으로 하는 수분산 복합수지의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

폴리에틸렌글리콜 마크로머의 함량은 폴리우레탄 수지 100 중량부에 대하여 10 내지 90 중량부인 수분산 복합수지의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

폴리우레탄 수지는 폴리올 화합물, 반응성기를 포함하는 디올 화합물 및 이소시아네이트 화합물을 포함하는 혼합물을 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조되고,

상기 폴리올 화합물은 폴리에테르 디올 화합물을 포함하는 수분산 복합수지의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

반응성기를 포함하는 디올 화합물은 알케닐기를 포함하는 디올 화합물인 것을 특징으로 하는 수분산 복합수지의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

혼합물은 멜라민 포름알데히드 아미노 수지, 우레아 포름알데히드 아미노 수지, 폴리이소시아네이트 화합물, 카르보이미드 화합물 및 다관능 아지리딘 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 가교제를 더 포함하는 수분산 복합수지의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

가교제의 함량은 폴리우레탄 수지 고형분 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 수분산 복합수지의 제조방법.

청구항 15

섬유;

상기 섬유 상의 적어도 일부에 도포되는 코팅층을 포함하고,

상기 코팅층은 제1항에 따른 수분산 복합수지를 포함하는 복합소재.

청구항 16

제15항에 있어서,

복합소재는, ASTM E96의 BW 방식에 따른 인버티드 워터(inverted water)법을 기준으로 $38 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 3000 내지 20000 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 의 투습도를 갖는 것을 특징으로 하는 복합소재.

청구항 17

제15항에 있어서,

복합소재는, ISO 811을 기준으로 2000 내지 12000 mmH_2O 의 방수도를 갖는 것을 특징으로 하는 복합소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수분산 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 그래프트된 구조를 갖는 폴리우레탄계 수분산 복합수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 개인의 라이프 스타일이 다양화되면서 라이프 스타일에 따라 요구되는 다양한 물성을 만족시킬 수 있는 기능성 복합소재의 개발이 요구되고 있다. 폴리우레탄은 유연성, 접착성, 내마모성 등의 물성은 물론 감성 물성이 우수하여 섬유나 피혁의 코팅 재료 등으로 활용되고 있으며, 다양한 구조의 원료물질들이 상업적으로 생산 판매되고 있어 구조 및 물성을 쉽게 제어할 수 있으므로 이를 이용한 복합소재에 대한 관심이 높아지고 있다.
- [0004] 한편, 최근 환경 관련 규제가 강화됨에 따라 산업 전반에서 용매형 폴리우레탄을 수분산 폴리우레탄으로 대체하고자 하는 움직임이 확산되고 있다. 특히 섬유 산업 분야에서는 용매형 폴리우레탄이 환경문제를 유발할 수 있어 그 사용을 엄격히 제한하고 있다. 이에 따라, 섬유 산업 분야에서 사용 가능한 친환경적인 수분산 폴리우레탄에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0005] 그러나, 현재까지 개발된 기술들은 수분산 폴리우레탄의 저장 안정성이나 작업성이 좋지 않고, 제조 공정이 복잡하며, 이를 코팅한 직물의 방수성, 투습성 등 성능이 낮아 상용화에 어려움이 많다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2004-182916호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-0822641호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 높은 투습성과 방수성을 동시에 구현할 수 있고 유기용제를 포함하지 않아 인체에 안전하고 친환경적인 복합소재 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 일실시예에서,
- [0011] 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄; 및
- [0012] 상기 폴리우레탄 수지에 그래프트되고, 알케닐기, 아크릴기 및 메타크릴기로부터 선택되는 관능기를 갖는 폴리에틸렌글리콜 마크로머로부터 유도된 분지쇄를 포함하는 그래프트 공중합체를 포함하는 수분산 복합수지를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0015] 폴리우레탄 수지; 하기 화학식 1로 나타내는 폴리에틸렌글리콜 마크로머; 및 개시제를 포함하는 혼합물을 그래프트 중합하는 단계를 포함하는 수분산 복합수지의 제조방법을 제공한다:
- [0016] [화학식 1]
- $$\text{R}_1\text{O}\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_m\text{R}_2$$
- [0017]
- [0018] 화학식 1에서,
- [0019] R₁은 알케닐기, 아크릴기 또는 메타크릴기이고,

[0020] R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

[0021] m 은 1 내지 100의 정수이다.

[0023] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[0024] 섬유; 상기 섬유 상의 적어도 일부에 도포되는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 수분산 복합수지를 포함하는 복합소재를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 복합수지는 폴리에테르디올 화합물로부터 유도되는 연질 세그먼트를 특정 비율로 함유하는 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 그래프트된 구조를 가짐으로써 섬유 상에 코팅 시 높은 투습성과 방수성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 수분산 형태를 가져 친환경적이므로 스포츠 의류, 생활용 섬유 등에 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0029] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0030] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 본 발명은 폴리우레탄계 수분산 복합수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0033] 최근 환경 관련 규제가 강화됨에 따라 산업 전반에서 용매형 폴리우레탄을 수분산 폴리우레탄으로 대체하고자 하는 움직임이 확산되고 있으며, 이러한 움직임은 투습 방수용 섬유 등의 복합소재 관련 분야에서도 진행 중이다.

[0034] 그러나, 현재까지 개발된 기술들은 수분산 폴리우레탄의 저장 안정성이나 작업성이 좋지 않고, 이를 코팅한 직물의 방수성, 투습성 등 성능이 매우 낮아 상용화에 어려움이 많다.

[0035] 이에, 본 발명은 수분산 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 그래프트된 구조를 갖는 폴리우레탄계 복합수지 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0036] 본 발명에 따른 복합수지는 폴리에테르디올 화합물로부터 유도되는 연질 세그먼트를 특정 비율로 함유하는 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 그래프트된 구조를 가짐으로써 섬유 상에 코팅 시 높은 투습성과 방수성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 수분산 형태를 가져 친환경적이므로 이를 포함하는 소재는 스포츠 의류, 생활용 섬유 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0038] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

수분산 복합수지

[0041] 본 발명은 일실시예에서, 복합수지를 제공한다.

- [0042] 본 발명에 따른 복합수지는 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄; 및 상기 폴리우레탄 수지에 그래프트되고, 알케닐기, 아크릴기 및 메타크릴기로부터 선택되는 관능기를 갖는 폴리에틸렌글리콜 마크로머로부터 유도된 분지쇄를 포함하는 그래프트 공중합체를 포함한다.
- [0043] 상기 복합수지는 폴리우레탄을 주쇄로 하여 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 분지쇄로 그래프트된 구조의 그래프트 공중합체를 포함한다. 구체적으로는 상기 공중합체는 부분 가교되어 망상 구조를 이루는 수분산 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 균일하게 그래프트되거나 혼합되어 폴리에틸렌글리콜 사슬이 폴리우레탄 내부에 균일하게 침투된 구조를 가질 수 있다.
- [0044] 여기서, "폴리에틸렌글리콜 마크로머(poly(ethylene glycol) macromer)"란, 분자 내에 알케닐기나 아크릴기 또는 메타크릴기 등의 연쇄중합이 가능한 이중결합을 포함하고 수백 내지 수천의 수평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 올리고머(poly(ethylene glycol) oligomer)를 나타낸다. 본 발명에서는 분자 내에 알케닐기나 아크릴기 또는 메타크릴기가 1개 존재하는 폴리에틸렌글리콜 올리고머를 의미할 수 있다.
- [0045] 또한, 폴리에틸렌글리콜 마크로머로부터 유도된 분지쇄의 함량은 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄 100 중량부에 대하여 10 내지 90 중량부일 수 있으며, 구체적으로는 20 내지 80 중량부, 30 내지 70 중량부, 35 내지 65 중량부, 40 내지 60 중량부, 35 내지 45 중량부, 45 내지 55 중량부, 55 내지 65 중량부, 35 내지 55 중량부, 또는 45 내지 65 중량부일 수 있다. 폴리에틸렌글리콜 마크로머로부터 유도되는 분지쇄는 친수성을 나타내므로 폴리우레탄 수지로부터 유도되는 주쇄와 대비하여 그 함량이 높은 경우 다량의 물을 흡수하여 팽윤되므로 방수성이 감소되고 수분산액의 점도가 과다하게 증가하거나 겔화되는 문제가 있다. 그러나, 본 발명은 폴리에틸렌글리콜 마크로머로부터 유도되는 분지쇄의 함량을 상기 범위로 제어함으로써 그래프트된 폴리에틸렌글리콜 겔사슬이 수분을 흡수하는 정도를 적절히 제어할 수 있으므로 복합수지가 코팅된 소재의 방수성이 감소하거나 또는 복합수지의 점도가 과다하게 증가되거나 겔화되는 것을 방지할 수 있다.
- [0046] 나아가, 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄는 폴리우레탄 수지 분자 내에 포함된 연질 세그먼트와 경질 세그먼트를 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 복합수지는 폴리우레탄 수지로부터 유도되는 주쇄에 연질 세그먼트를 포함함으로써 복합수지가 코팅된 소재에 투습도를 구현할 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 연질 세그먼트는 폴리에테르 디올 화합물로부터 유래된 것일 수 있으며, 상기 폴리에테르 디올 화합물은 폴리에테트라메틸렌글리콜(PTMG), 폴리프로필렌글리콜(PPG) 및 폴리에틸렌글리콜(PEG)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0048] 하나의 예로서, 상기 연질 세그먼트는 복합수지가 코팅된 소재의 투습도 구현을 위한 폴리에테트라메틸렌글리콜(PTMG)과 폴리에틸렌글리콜 마크로머와의 혼화성이 우수한 폴리에틸렌글리콜(PEG)로부터 유래되는 연질 세그먼트를 포함할 수 있다.
- [0049] 아울러, 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄는 연질 세그먼트와 경질 세그먼트를 10 내지 80 중량부:20 내지 90 중량부의 함량 비율로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 15 내지 70 중량부:30 내지 80 중량부, 20 내지 60 중량부:40 내지 80 중량부, 25 내지 55 중량부:45 내지 75 중량부, 30 내지 50 중량부:50 내지 70 중량부, 25 내지 35 중량부:65 내지 75 중량부, 35 내지 45 중량부:55 내지 65 중량부, 45 내지 55 중량부:45 내지 55 중량부, 25 내지 45 중량부:55 내지 75 중량부, 또는 35 내지 55 중량부:45 내지 65 중량부의 함량 비율로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄에 포함된 연질 세그먼트와 경질 세그먼트는 40 중량부: 60 중량부의 함량 비율로 포함될 수 있다.
- [0050] 본 발명은 상기 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄에 포함된 연질 세그먼트와 경질 세그먼트의 함량 비율을 상기 범위로 제어함으로써 복합수지가 코팅된 소재의 투습도와 방습도를 최적화할 수 있다.
- [0051] 한편, 본 발명에 따른 복합수지는 그 형태가 제한되는 것은 아니나 바람직하게는 수성 분산매에 분산된 수분산의 형태를 가질 수 있다. 상기 복합수지는 수분산의 형태를 가짐으로써 용매형 복합수지와 대비하여 친환경적인 이점이 있다.
- [0052] 여기서, 상기 복합수지는 수분산의 형태를 가질 경우 20 내지 60 중량%의 고형분이 수성 분산매에 분산될 수 있고, 보다 구체적으로는 25 내지 55 중량, 20 내지 40 중량%, 30 내지 60 중량%, 40 내지 60 중량%, 25 내지 45 중량%, 20 내지 50 중량%, 20 내지 30 중량% 또는 24 내지 26 중량%의 고형분이 수성 분산매에 분산될 수 있다.
- [0053] 나아가, 상기 수분산 복합수지는 폴리우레탄을 주쇄로 하여 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 분지쇄로 그래프트된 구조의 그래프트 공중합체와 함께 폴리에틸렌글리콜 마크로머 및/또는 두 개 이상의 폴리에틸렌글리콜 마크로머

간의 중합에 의해 형성되는 폴리에틸렌글리콜 중합체를 더 포함할 수 있다.

[0055] **수분산 복합수지의 제조방법**

[0056] 또한, 본 발명은 상기 수분산 복합수지의 제조방법을 제공한다.

[0057] 본 발명에 따른 수분산 복합수지의 제조방법은, 폴리우레탄 수지; 폴리에틸렌글리콜 마크로머; 및 개시제를 포함하는 혼합물을 그래프트 중합하여 는 그래프트 공중합체를 제조하는 단계를 포함한다.

[0058] 이때, 본 발명에 따른 수분산 복합수지의 제조방법에 있어서, 상기 폴리우레탄은 우레탄 반복단위를 포함하는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나 구체적으로는 폴리올 화합물, 반응성기를 포함하는 디올 화합물 및 이소시아네이트 화합물을 포함하는 혼합물을 중합하여 제조될 수 있고, 이에 따라 우레탄 반복단위와 함께 분자 내에 1 이상의 반응성기를 포함하는 구조를 가질 수도 있다.

[0059] 여기서, 상기 이소시아네이트는 분자 내에 두 개의 이소시아네이트기를 가진 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들면, 이소포론다이소시아네이트 (isophorone diisocyanate), 메틸렌비스사이클로헥산다이소시아네이트 (methylenebiscyclohexane diisocyanate) 등과 같은 지환족 화합물, 헥사메틸렌다이소시아네이트 (hexamethylene diisocyanate)와 같은 지방족 화합물, 톨루엔다이소시아네이트(toluene diisocyanate, TDI), 메틸렌디페닐다이소시아네이트(methylenediphenyl diisocyanate, MDI), 메타-테트라메틸자일렌다이소시아네이트 (*m*-tetramethylxylylene diisocyanate, TMXDI) 등과 같은 방향족 화합물을 단독으로 사용하거나 혼합하여 사용할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 폴리올 화합물은 수백 내지 수천의 평균 분자량을 갖는 올리고머로서, 양쪽 말단에 히드록시기(-OH기)를 가진 화합물이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리올 화합물로는 폴리헥사메틸렌카보네이트 디올 (poly(hexamethylenecarbonate) diol)과 같은 폴리카보네이트 디올류, 폴리에틸렌아디페이트 디올 (poly(ethyleneadipate) diol) 혹은 폴리카프로락톤 디올 (poly(caprolactone) diol) 등과 같은 폴리에스테르 디올류, 폴리테트라메틸렌글리콜 (poly(tetramethylene glycol), PTMG), 폴리에틸렌글리콜 (poly(ethylene glycol), PEG) 혹은 폴리프로필렌글리콜 (poly(propylene glycol), PPG) 등과 같은 폴리에테르 디올류 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 폴리테트라메틸렌글리콜 (poly(tetramethylene glycol), PTMG), 폴리에틸렌글리콜 (poly(ethylene glycol), PEG) 혹은 폴리프로필렌글리콜 (poly(propylene glycol), PPG) 등과 같은 폴리에테르 디올 류를 사용할 수 있다.

[0061] 아울러, 상기 반응성기를 포함하는 디올 화합물은 양쪽 말단에 히드록시기(-OH기)와 함께 폴리우레탄에서 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 라디칼 메커니즘에 의해 그래프팅되는 반응점 역할을 수행할 수 있는 반응성기, 바람직하게는 알케닐기 등을 포함하는 것일 수 있다. 하나의 예로서, 상기 디올 화합물로는 2-부텐-1,4-디올 (2-butene-1,4-diol) 등을 사용할 수 있다.

[0062] 나아가, 상기 폴리우레탄을 제조하기 위한 혼합물은 이소시아네이트, 폴리올 화합물, 및 반응성기를 포함하는 디올 화합물과 함께 이온기 부여제, 저분자 디올 화합물, 사슬연장제 및 중화제를 더 포함할 수 있다.

[0063] 이때, 상기 이온기 부여제로는 우레탄 반응에 참여할 수 있는 두 개의 히드록시기(-OH기)와, 중화제의 아민기와 반응하여 음이온화되는 카르복실기(-COOH기)를 포함하는 디메틸올프로피온산 (dimethylolpropionic acid, DMPA), 디메틸올부탄산 (dimethylolbutanoic acid, DMBA) 등을 사용할 수 있다.

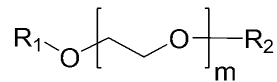
[0064] 또한, 상기 저분자 디올 화합물은 수십 내지 수백의 평균 분자량을 가지고, 양쪽 말단에 히드록시기(-OH기)를 포함하는 화합물로서, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 등과 같은 지방족 디올 화합물과 방향족 환을 가진 방향족 디올 화합물을 단독으로 사용하거나, 혼합하여 사용할 수 있다.

[0065] 이와 더불어, 사슬연장제 및 중화제는 아민기를 포함하는 화합물로서, 사슬연장제로는 둘 이상의 아민기를 가진 에틸렌디아민 (ethylenediamine, EDA), 디에틸렌트리아민 (diethylenetriamine, DETA), 트리에틸렌테트라아민 (triethylenetetramine, TETA), 테트라에틸렌펜타민 (tetraethylenepentamine, TEPA) 등을 사용할 수 있으며, 중화제로는 3차 아민기 화합물, 구체적으로 트리에틸아민 (triethylamine, TEA) 등을 사용할 수 있다.

[0067] 또한, 본 발명에 따른 수분산 복합수지의 제조방법에 있어서, 상기 폴리에틸렌글리콜 마크로머는 분자 내에 알케닐기나 아크릴기 또는 메타크릴기 등의 연쇄중합을 위한 이중결합을 1개 포함하고 수백 내지 수천의 평균 분

자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 올리고머로서, 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함한다:

[화학식 1]



화학식 1에서,

R₁은 알케닐기, 아크릴기 또는 메타크릴기이고,

R₂는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

m은 1 내지 100의 정수이다.

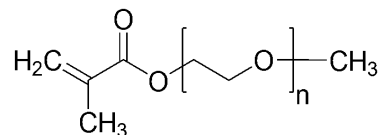
구체적으로 상기 화학식 1에 있어서,

R₁은 아크릴기 또는 메타크릴기이고,

R₂는 메틸기, 에틸기 또는 프로필기일 수 있다.

하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 폴리에틸렌글리콜 마크로머는 하기 화학식 2로 나타내는 폴리에틸렌글리콜 마크로머일 수 있다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

n은 1 내지 100의 정수이다.

여기서, 상기 폴리에틸렌글리콜 마크로머의 평균 분자량은 100 내지 3000 g/mol일 수 있고, 구체적으로는 500 내지 3000 g/mol; 500 내지 2500 g/mol; 900 내지 2100 g/mol; 950 내지 2050 g/mol; 500 내지 1500 g/mol; 1500 내지 2500 g/mol; 900 내지 1100 g/mol; 950 내지 1050 g/mol, 2150 내지 2250 g/mol 또는 2100 내지 2200 g/mol일 수 있다.

아울러, 상기 폴리에틸렌글리콜 마크로머의 함량은 폴리우레탄 수지 100 중량부에 대하여 10 내지 90 중량부일 수 있고, 구체적으로는 20 내지 80 중량부, 30 내지 70 중량부, 35 내지 65 중량부, 40 내지 60 중량부, 35 내지 45 중량부, 45 내지 55 중량부, 55 내지 65 중량부, 35 내지 55 중량부, 또는 45 내지 65 중량부일 수 있다. 본 발명은 폴리에틸렌글리콜 마크로머의 함량을 상기 범위로 제어함으로써 마크로머의 함량이 낮아 투습도가 충분히 구현되지 않거나 과량의 마크로머로 인해 방수성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

이와 더불어, 본 발명에 따른 수분산 복합수지의 제조방법에 있어서, 상기 개시제는 라디칼 개시제일 수 있다. 예를 들어, 상기 개시제는 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate, KPS)와 같은 수용성 개시제를 사용할 수 있고, 경우에 따라서는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN)과 같은 지용성 개시제를 단독 혹은 병용할 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 수분산 복합수지의 제조방법에 있어서, 상기 혼합물은 가교제를 더 포함할 수 있다. 본 발명은 상기 혼합물에 가교제를 더 포함함으로써 복합수지의 추가 가교를 유도하여 방수성을 보다 향상시킬 수 있다.

이때, 상기 가교제로는 멜라민 포름알데히드 아미노 수지, 우레아 포름알데히드 아미노 수지, 폴리이소시아네이트 화합물, 카르보이미드 화합물, 혹은 다관능 아지리딘 화합물 등을 단독으로 사용하거나 병용할 수 있다.

[0089] 또한, 상기 가교제는 폴리우레탄 수지 고형분 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 폴리우레탄 수지 고형분 100 중량부에 대하여 0.1 내지 8 중량부, 0.1 내지 5 중량부, 0.1 내지 2 중량부, 5 내지 10 중량부, 5 내지 8 중량부, 2 내지 8 중량부, 2 내지 6 중량부, 3 내지 5 중량부, 또는 3.5 내지 4.5 중량부로 사용될 수 있다.

[0091] **복합소재**

[0092] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 앞서 설명한 수분산 복합수지를 포함하는 복합소재를 제공한다.

[0093] 본 발명에 따른 복합소재는 고분자 직물 또는 부직물 등의 섬유; 상기 섬유 상의 적어도 일부에 도포되는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄; 및 상기 폴리우레탄 수지에 그래프트되고, 알케닐기, 아크릴기 및 메타크릴기로부터 선택되는 관능기를 갖는 폴리에틸렌글리콜 마크로머로부터 유도된 분지쇄를 포함하는 그래프트 공중합체를 함유하는 수분산 복합수지를 포함한다.

[0094] 상기 복합소재는 섬유 상에 본 발명에 따른 수분산 복합수지를 포함하는 코팅층을 포함하여 높은 투습성과 방수성을 동시에 구현할 수 있다.

[0095] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 복합소재는 투습성이 향상되어 ASTM E98-95의 BW 방식에 따른 투습도 평가 시 인버티드 워터(inverted water)법을 기준으로 $38 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 3000 내지 20000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ 의 투습도를 나타낼 수 있으며, 보다 구체적으로는 인버티드 워터(inverted water)법을 기준으로 $38 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 5000 내지 20000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$, 6000 내지 16000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$, 6500 내지 16000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$, 6500 내지 13000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$, 7000 내지 16000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$, 6000 내지 8000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$, 9000 내지 13000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$, 10000 내지 13000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$, 12000 내지 16000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ 또는 15000 내지 16000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ 의 투습도를 나타낼 수 있다.

[0096] 다른 하나의 예로서, 본 발명에 따른 복합소재는 방수성이 향상되어 방수도 평가 시 ISO 811을 기준으로 2000 내지 12000 mmH_2O 의 방수도를 나타낼 수 있고, 구체적으로는 ISO 811을 기준으로 2000 내지 10000 mmH_2O , 2000 내지 8000 mmH_2O , 2000 내지 6500 mmH_2O , 3000 내지 5000 mmH_2O , 2000 내지 2500 mmH_2O , 2100 내지 2300 mmH_2O , 3000 내지 3500 mmH_2O , 3300 내지 3500 mmH_2O , 4000 내지 4500 mmH_2O , 4000 내지 4300 mmH_2O , 4500 내지 5000 mmH_2O , 4900 내지 5000 mmH_2O , 3300 내지 5700 mmH_2O , 3400 내지 6100 mmH_2O , 또는 5600 내지 6100 mmH_2O 의 방수도를 나타낼 수 있다.

[0098] 본 발명에 따른 복합소재는 상기와 같은 높은 투습성과 방수성을 동시에 구현할 수 있으므로 높은 투습성 및 방수성이 요구되는 스포츠 의류, 생활용 섬유 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0100] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0101] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0103] **실시예 1 내지 5. 수분산 복합수지의 제조**

[0104] NCO기를 말단에 갖는 예비 중합체를 제조하기 위하여, 교반기, 온도계, 콘덴서 등이 장착된 2L 용량의 유리로 만든 반응조에 메타-테트라메틸자이리렌다이소시아네이트(TMXDI), 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG, 분자량: 1,000), 및 폴리에틸렌글리콜(PEG, 분자량: 2,000)과 촉매인 디부틸틴디라우레이트(dibutyltin dilaurate)를 투입하고 80에서 6시간 반응시켰다. 그 후, 상기 반응물에 디메틸올프로판산(DMPA)을 투입하여 95에서 20시간 동안 교반한 후 1,4-부탄디올(BD)과 2-부텐-1,4-디올(BE)을 순서대로 투입하고 80에서 3시간 동안 반응시켜 NCO기를 말단에 갖는 예비 중합체를 제조하였다. 이때, 예비 중합체를 제조하는 과정 중 점도가 과도하게 높으면 아세톤을 투입하여 점도를 낮추었다.

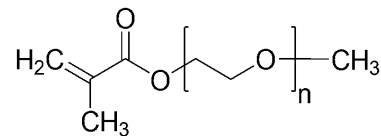
[0105] 반응조의 온도를 상온으로 낮춘 후 트리에틸아민(TEA)을 투입하고 1시간 동안 교반하여 제조된 예비 중합체 중에 존재하는 디메틸올프로판산(DMPA) 반복단위의 카르복실산을 중화하여 예비 중합체가 음이온기를 가지게 하였

다. 그런 다음, 하기 화학식 2로 나타내는 폴리에틸렌글리콜 마크로머(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate macromer, PEM macromer, 950 g/mol, Aldrich)를 반응조에 투입하고, 60에서 1시간 동안 혼합한 후, 상온에서 증류수를 40분에 걸쳐 적가하면서 교반하여 NCO기를 말단에 갖는 예비 중합체를 수중에 유화시켰다. 이어서 에틸렌디아민(EDA) 및 디에틸렌트리아민(DETA)을 각각 함유하는 수용액 (10 중량%)을 반응조에 투입하고 20에서 2시간 반응시켜 사슬 연장된 수분산 폴리우레탄을 제조하였다. 추가로 라디칼 개시제인 포타슘퍼실레이트 수용액 (10 중량%, PEM macromer 100 중량부 대비 0.5 중량부)를 1시간에 걸쳐 투입하면서 60에서 2시간 동안 교반하여 폴리에틸렌글리콜 마크로머(PEM macromer)가 수분산 폴리우레탄에 그래프팅되거나 자신들끼리 중합되어 수분산 폴리우레탄 네트워크에 침투되어 있는 수분산 복합수지를 제조하였다. 이때, 수분산 복합수지는 고형분이 25 중량%가 되도록 조절되었으며, 각 원료의 사용량은 하기 표 1에 나타내었다:

표 1

[단위: 중량부]		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
연질 세그먼트	PTMG	25.21	34.85	34.85	34.85	45.20
	PEG	4.78				
경질 세그먼트	BD	11.06	7.83	7.83	7.83	4.36
	BE	2.61				
	DMPA	2.75				
	EDA	0.52				
	DETA	0.43				
	TMXDI	52.64	46.23	46.23	46.23	39.35
	TEA	2.07				
	PEM macromer	50	60	50	40	50

[화학식 2]



실시예 6 내지 10. 수분산 복합수지의 제조

각 원료의 사용량을 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 조절하고, 제조된 수분산 복합수지를 메톡시메틸 메틸올 펄라민(상품명: Cymel P707, 제조사: Cytec, 고형분 80% 수용액)으로 추가 가교하는 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 수분산 복합수지를 제조하였다.

표 2

단위: 중량부		실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
연질 세그먼트	PTMG	25.21	34.85	34.85	34.85	45.20
	PEG	4.78				
경질 세그먼트	BD	11.06	7.83	7.83	7.83	4.36
	BE	2.61				
	DMPA	2.75				
	EDA	0.52				
	DETA	0.43				
	TMXDI	52.64	46.23	46.23	46.23	39.35
	TEA	2.07				
	PEM macromer	50	60	50	40	50
가교제	Cymel P707	4				

[0116] **비교예 1 및 2. 수분산 복합수지의 제조**

[0117] 폴리에틸렌글리콜 마크로머(PEM macromer)를 사용하지 않는 것을 제외하고는 비교예 1은 실시예 1과 비교예 2는 실시예 6과 동일한 방법을 수행하여 수분산 복합수지를 제조하였다.

[0119] **실시예 11 내지 20.**

[0120] 상기 실시예 1 내지 10에서 제조된 수분산 복합수지를 $21\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 점도가 약 $6,000\pm 500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 가 되도록 각각 물로 조절하고, 3000rpm으로 3분간 원심분리하여 탈포하였다. 탈포된 각각의 수분산 복합수지를 50 데니아의 폴리에스터 가연사를 인치 당 188×116 밀도로 직조한 직포 상에 나이프 코팅하고, 80에서 5분간 건조하고 연속적으로 120에서 5분간 추가 건조하여 수분산 복합수지가 코팅된 복합소재를 얻었다. 이때, 상기 복합소재에 코팅된 복합수지는 건조 후 코팅량이 30 g/m^2 로 조절하였다.

[0122] **비교예 3 및 4.**

[0123] 실시예 1에서 제조된 수분산 복합수지를 사용하는 대신에 비교예 1 및 2에서 제조된 수분산 복합수지를 각각 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일한 방법을 수행하여 복합소재를 얻었다.

[0125] **실험예 1.**

[0126] 본 발명에 따른 수분산 복합수지를 포함하는 복합소재의 투습성과 방수성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0128] **가) 투습성 평가**

[0129] 실시예 11 내지 20과 비교예 3 및 4에서 제조된 복합소재를 대상으로 ASTM E96-95의 BW 방식에 따른 투습도를 측정하였다. 구체적으로, ASTM E96-95의 BW 방식에 따른 인버티드 워터(inverted water)법에 따라 $70\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ (지름 X 깊이)인 알루미늄으로 만든 원통형 용기에 물을 $150\pm 0.5\text{ g}$ 담고, 복합수지가 코팅된 면이 안쪽을 향하도록 실시예 11 내지 20과 비교예 3 및 4에서 제조된 복합소재를 입구에 고정하였다. 그 후, 상기 용기를 뒤집어 복합소재가 고정된 입구가 아래를 향하도록 한 뒤 $50\pm 0.5\%$ 의 상대습도가 유지되는 항온조 내에 방치하였다. 이때, 상기 항온조 내에는 팬이 설치되어 $150\pm 0.5\text{ m/min}$ 로 공기가 용기를 거쳐 흐르도록 하였으며, 항온조의 온도는 각각 18°C , 32°C 또는 38°C 로 조절하였다. 1시간 경과 후 용기 속에 잔류하는 물의 무게를 측정하여 물의 감량 정도를 확인하고, 복합소재의 단위 면적당 물의 투과량을 단위 시간별로 도출하였다. 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0130]

	가교제 포함여부	투습도 [$\text{g/m}^2\cdot\text{h}$]		
		18°C	32°C	38°C
실시예 11	-	5400 ± 50	8800 ± 50	10600 ± 100
실시예 12	-	7600 ± 50	11800 ± 100	12700 ± 100
실시예 13	-	6400 ± 50	10100 ± 100	10700 ± 100
실시예 14	-	4000 ± 50	6200 ± 50	6800 ± 50
실시예 15	-	7900 ± 50	10400 ± 100	11400 ± 100
비교예 3	-	0 ± 5	60 ± 5	200 ± 5
실시예 16	0	4800 ± 50	7600 ± 50	12700 ± 100
실시예 17	0	6800 ± 50	9800 ± 50	15500 ± 100
실시예 18	0	5400 ± 50	8500 ± 50	12400 ± 100
실시예 19	0	3800 ± 50	6000 ± 50	7400 ± 50
실시예 20	0	6300 ± 50	9200 ± 50	12200 ± 100

비교예 4	0	0±5	60±5	300±5
-------	---	-----	------	-------

[0132] 표 3에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 복합소재는 투습성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0133] 구체적으로, 실시예 11 내지 20에서 제조된 복합소재는 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 그래프 트된 구조의 복합수지가 일면에 코팅되어 약 4000 g/m²·h 이상의 투습도를 나타냈으며, 특히 체온에 가까운 38℃에서는 약 6700 g/m²·h 이상의 높은 투습도를 나타냈다. 그러나, 폴리우레탄 수지는 포함하나 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 그래프되지 않은 구조의 복합수지를 일면에 포함하는 비교예 3 및 4의 복합소재는 약 300 g/m²·h 이하로 현저히 낮은 투습도를 나타냈다.

[0134] 또한, 실시예 12 내지 14의 복합소재를 살펴보면 폴리에틸렌글리콜 마크로머(PEM macromer)의 함량이 증가할수록 투습도가 향상되는 것으로 나타났으며, 실시예 11 및 15의 복합소재를 살펴보면 연결 세그먼트의 함량비율이 증가할수록 복합소재의 투습도가 향상되는 것으로 나타났다.

[0135] 나아가, 실시예 11 내지 15의 복합소재와 실시예 16 내지 20의 복합소재를 살펴보면, 체온에 가까운 38℃에서는 가교제를 더 포함하여 추가적으로 가교된 복합수지가 코팅된 실시예 16 내지 20의 복합소재가 가교제를 포함하지 않는 실시예 11 내지 15의 복합소재보다 높은 투습도를 나타내나, 체온보다 낮은 18℃ 및 32℃에서는 실시예 16 내지 20의 복합소재가 실시예 11 내지 15의 복합소재보다 낮은 투습도를 나타냈다. 이는 복합수지의 추가 가교로 인해 복합수지의 사슬 움직임이 제한 받으므로 체온보다 낮은 온도에서는 물의 투과가 어려움을 의미한다.

[0137] 나) 방수성 평가

[0138] 또한, 실시예 11 내지 20에서 제조된 복합소재를 대상으로 ISO 811에 따른 방수도를 측정하였다. 구체적으로, 복합소재의 방수도는 자동 내수압 측정기(모델명: Automatic Hydrostatic Head Tester FX3000 Hydrotester, 제조사: Textest Instruments)에 복합수지가 코팅되지 않은 면에 수압이 가해지도록 복합소재를 고정하고, 고정된 복합소재에 수압을 가하여 복합수지가 코팅된 면에 세 개의 물방울이 형성하는데 요구되는 압력을 측정하였다. 이때, 수압은 20±2℃에서 60±3 cmH₂O/min의 속도로 증가시켰으며, 측정된 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0139]	가교제 포함여부	방수도 [mmH ₂ O]
실시예 11	-	4970
실시예 12	-	3390
실시예 13	-	4050
실시예 14	-	5620
실시예 15	-	2200
실시예 16	0	4980
실시예 17	0	3450
실시예 18	0	4200
실시예 19	0	6000
실시예 20	0	2270

[0141] 표 4에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 복합소재는 방수성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0142] 구체적으로, 실시예 11 내지 20에서 제조된 복합소재는 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌글리콜 마크로머가 그래프 트된 구조의 복합수지가 일면에 코팅되어 약 2150 mmH₂O 이상의 높은 방수도를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0143] 또한, 실시예 12 내지 14의 복합소재를 살펴보면 폴리에틸렌글리콜 마크로머(PEM macromer)의 함량이 적을수록 방수도가 향상되는 것으로 나타났고, 실시예 11 및 15의 복합소재를 살펴보면 경질 세그먼트의 함량비율이 높을수록 복합소재의 방수도가 향상되는 것으로 나타났다.

- [0145] 이러한 결과는 복합소재의 일부에 포함된 복합수지에 함유된 폴리우레탄 주쇄의 연질 세그먼트와 경질 세그먼트의 함량 비율과 그래프팅된 폴리에틸렌글리콜 마크로머의 함량에 따라 복합소재의 투습도와 방수도가 제어됨을 의미한다.
- [0147] 따라서, 본 발명에 따른 복합소재는 주쇄에 함유된 연질 세그먼트와 경질 세그먼트의 함량 비율과 분지쇄인 폴리에틸렌글리콜 마크로머의 함량을 최적화한 복합수지를 포함하여 높은 투습성 및 방수성을 동시에 구현할 수 있다.