

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0028556 (43) 공개일자 2017년03월14일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 18/63 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/72 (2006.01) C08G 77/458 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)		(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(52) CPC특허분류 C08G 18/633 (2013.01) C08G 18/3203 (2013.01)		(72) 발명자 정한모 울산광역시 남구 신복로79번길 14, 105동 1002호 (무거동, 무거동롯데캐슬)
(21) 출원번호	10-2015-0125311	고철완 울산광역시 동구 봉수로 110, 102동 806호 (화정동, 현대파라다이스아파트)
(22) 출원일자	2015년09월04일	(74) 대리인
심사청구일자	2015년09월04일	특허법인다나
전체 청구항 수 : 총 17 항		
(54) 발명의 명칭 폴리우레탄계 복합수지 및 이의 제조방법		

(57) 요약

본 발명은 폴리우레탄계 복합수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 복합수지는 폴리우레탄에 실리콘 마크로머가 그래프트된 구조를 가짐으로써 소량 코팅하여도 코팅된 소재의 유연성 및 인열강도가 우수할 뿐만 아니라 낮은 공기투과도를 나타내므로, 우수한 내구성 및 낮은 공기투과도가 요구되는 소재, 특히 에어백용 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/72 (2013.01)

C08G 77/458 (2013.01)

C08J 5/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10048772

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 우수기술연구센터(ATC) 사업

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

기 여 율 1/2

주관기관 주식회사 빅스

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093818

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 대학중점연구소지원사업

연구과제명 에너지 하베스트-스토리지 연구센터

기 여 율 1/2

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2009.09.01 ~ 2018.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄; 및

상기 폴리우레탄 수지에 그래프트되고, 알케닐기, 아크릴기 및 메타크릴기로부터 선택된 하나의 관능기를 가지 는 실리콘 마크로머로부터 유도된 분지쇄를 포함하는 그래프트 공중합체를 포함하는 복합수지.

청구항 2

제1항에 있어서,

실리콘 마크로머의 함량은 폴리우레탄 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 복합수지.

청구항 3

제1항에 있어서,

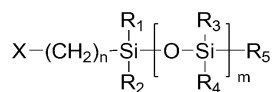
폴리우레탄 수지는 폴리에테르우레탄 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 또는 폴리카보네이트우레탄 수지인 복합 수지.

청구항 4

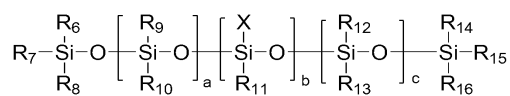
제1항에 있어서,

실리콘 마크로머는 하기 화학식 1 및 2로 나타내는 화합물인 복합수지:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에 있어서,

R₁ 내지 R₁₆은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기이고,

X는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 아크릴기 또는 메타크릴기이며,

a, b 및 m은 0 내지 30이고,

n은 0 내지 6이다.

청구항 5

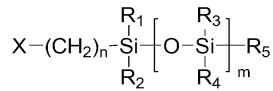
제1항에 있어서,

복합수지는 두 개 이상의 실리콘 마크로머가 중합된 실록산 중합체를 더 포함하는 복합수지.

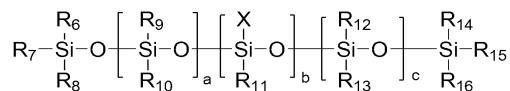
청구항 6

폴리우레탄; 하기 화학식 1 및 2로 나타내는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 마크로머; 및 개시제를 포함하는 혼합물을 그래프트 중합하는 단계를 포함하는 복합수지의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에 있어서,

R₁ 내지 R₁₆은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기이고,

X는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 아크릴기 또는 메타크릴기이며,

a, b 및 m은 0 내지 30이고,

n은 0 내지 6이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

실리콘 마크로머의 수평균 분자량은 300 내지 2000인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

폴리우레탄은 디이소시아네이트, 폴리올 및 반응성기를 포함하는 저분자 디올 화합물을 포함하는 혼합물로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

저분자 디올 화합물의 반응성기는 알케닐기 또는 티올기인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

디이소시아네이트는 이소포론디이소시아네이트, 메틸렌비스사이클로헥산디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트, 메틸렌디페닐디이소시아네이트, 및 m-테트라메틸자일렌디이소시아네이트로 이

루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

실리콘 마크로머의 함량은 폴리우레탄 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

그래프팅 중합 온도는 40 내지 100℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

섬유;

상기 섬유 상의 적어도 일부에 도포되는 코팅층을 포함하고,

상기 코팅층은 제1항에 따른 복합수지를 포함하는 복합 소재.

청구항 14

제13항에 있어서,

섬유는 고분자 직물 또는 부직물인 복합 소재.

청구항 15

제13항에 있어서,

ASTM D4032 조건 하에서 소재의 평균 경직도가 20 N 이하인 것을 특징으로 하는 복합 소재.

청구항 16

제13항에 있어서,

ISO 9237 조건 하에서 소재의 평균 공기투과도가 $5 \text{ L/dm}^2 \cdot \text{min}$ 이하인 것을 특징으로 하는 복합 소재.

청구항 17

제13항 내지 제16항에 따른 복합 소재를 포함하는 제품.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폴리우레탄에 실리콘 마크로머가 그래프트된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄계 복합수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 에어백 소재는 차량의 충돌 시 원활하게 전개하기 위한 낮은 공기투과도와 에어백 자체의 손상 파열을 막기 위한 높은 인열강도 등 여러 가지 물성이 요구된다. 종래 에어백 소재로는 섬유에 실리콘 고무를 코팅한 소재가 사용되고 있는데, 상기 실리콘 고무는 에어백을 팽창시킨 기체가 쉽게 투과되지 않을 뿐만 아니라 고온의 팽윤 가스에 의해 섬유를 손상되는 것을 방지하는 효과가 우수하다. 최근에는 이러한 실리콘 고무 대신 상대적으로 적은 양을 코팅하여 팽윤 가스의 누출을 효과적으로 억제할 수 있는 수분산 폴리우레탄을 사용하고자 하는 시도가 이어지고 있다. 그러나, 수분산 폴리우레탄은 섬유와의 강한 접착력으로 인해 에어백의 유연성 및 인열강도가 낮은 한계가 있어 이를 개선하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 그 예로서, 특허문헌 1은 폴리에틸렌 및 폴리이소시아네이트의 우레탄 중합 시 폴리실록산 디올을 함께 중합시켜 우레탄 반복단위 사이에 실록산 반복 단위를 포함하는 구조의 공중합체를 개시하고 있다.

[0004] 그러나, 이러한 노력에도 불구하고 현재까지 개발된 실리콘을 함유하는 코팅제는 에어백의 요구물성 즉, 소재의 유연성, 인열강도, 공기투과도 등을 충분히 만족시키지 못하는 한계가 있으므로 에어백용 섬유에 대한 접착력이 우수하고, 고온에서의 강도가 높으며 섬유 경직성 및 공기투과성이 낮은 코팅제의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 등록특허 제2005-370489호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본 발명의 목적은 코팅되는 소재의 유연성 및 인열강도를 향상시키고, 낮은 공기 투과성을 구현할 수 있는 코팅제를 제공하는데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 코팅제의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 코팅제로 포함하는 복합 소재를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,

[0010] 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄; 및

[0011] 상기 폴리우레탄 수지에 그래프트되고, 알케닐기, 아크릴기 및 메타크릴기로부터 선택된 하나의 관능기를 가지는 실리콘 마크로머로부터 유도된 분지쇄를 포함하는 그래프트 공중합체를 포함하는 복합수지를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 폴리우레탄; 알케닐기, 아크릴기 및 메타크릴기로부터 선택된 하나의 관능기를 가지는 실리콘 마크로머; 및 개시제를 포함하는 혼합물을 그래프트 중합하는 단계를 포함하는 복합수지의 제조방법을 제공한다.

[0013] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 섬유;

[0014] 상기 섬유 상의 적어도 일부에 도포되는 코팅층을 포함하고,

[0015] 상기 코팅층은 본 발명에 따른 상기 복합수지를 포함하는 복합 소재를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 복합수지는 폴리우레탄에 실리콘 마크로머가 그래프트된 구조를 가짐으로써 소량 코팅하여도 코팅된 소재의 유연성 및 인열강도가 우수할 뿐만 아니라 낮은 공기투과도를 나타내므로, 우수한 내구성 및 낮은 공기투과도가 요구되는 소재, 특히 에어백용 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

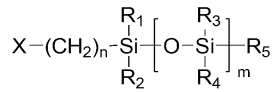
- [0017] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0018] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 본 발명은 폴리우레탄계 복합수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0021] 에어백 소재는 차량의 충돌 시 원활하게 전개하기 위한 낮은 공기투과도와 에어백 자체의 손상 파열을 막기 위한 높은 인열강도 등 여러 가지 물성이 요구된다. 종래 에어백 소재로는 섬유에 실리콘 고무를 코팅한 소재가 사용되고 있는데, 상기 실리콘 고무는 에어백을 팽창시킨 기체가 쉽게 투과되지 않을 뿐만 아니라 고온의 팽윤 가스에 의해 섬유를 손상되는 것을 방지하는 효과가 우수하다. 최근에는 이러한 실리콘 고무 대신 상대적으로 적은 양을 코팅하여 팽윤 가스의 누출을 효과적으로 억제할 수 있는 수분산 폴리우레탄을 사용하고자 하는 시도가 이어지고 있다. 그러나, 수분산 폴리우레탄은 섬유와의 강한 접착력으로 인해 에어백의 유연성 및 인열강도가 낮은 한계가 있다.
- [0022] 이에, 본 발명은 폴리우레탄을 주쇄로 하여 실리콘 마크로머가 분지쇄로 그래프트된 구조를 갖는 폴리우레탄계 복합수지 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명에 따른 복합수지는 폴리우레탄에 실리콘 마크로머가 그래프트된 구조를 가짐으로써 소량 코팅하여도 코팅된 소재의 유연성 및 인열강도가 우수할 뿐만 아니라 공기투과도가 뛰어나므로, 고온 조건에서 낮은 공기투과도가 요구되는 소재, 특히 에어백용 소재에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0024] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명은 일실시예에서,
- [0026] 폴리우레탄 수지로부터 유도된 주쇄; 및
- [0027] 상기 폴리우레탄 수지에 그래프트되고, 알케닐기, 아크릴기 및 메타크릴기로부터 선택된 하나의 관능기를 가지는 실리콘 마크로머로부터 유도된 분지쇄를 포함하는 그래프트 공중합체를 포함하는 복합수지를 제공한다.
- [0028] 본 발명에 따른 복합수지는 폴리우레탄을 주쇄로 하여 실리콘 마크로머가 분지쇄로 그래프트된 구조를 가질 수 있다. 상기 복합수지는 폴리우레탄 주쇄를 실리콘 마크로머로 개질한 구조를 가짐으로써 소재에 대한 접착력이 우수하고, 소재의 유연성 및 공기투과도를 효과적으로 개선할 수 있다.
- [0029] 여기서, "실리콘 마크로머(silicone macromer)"란, 분자 내에 알케닐기나 아크릴기 또는 메타크릴기 등의 중합성기를 포함하고 수백 내지 수천의 수평균 분자량을 갖는 실리콘 올리고머(silicone oligomer)를 나타낸다. 본 발명에서는 분자 내에 알케닐기나 아크릴기 또는 메타크릴기가 1개 존재하는 실리콘 올리고머를 의미할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 복합수지는, 실리콘 마크로머를 폴리우레탄 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부 포함할 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 30 중량부; 2 내지 25 중량부, 2.5 내지 20 중량부, 4 내지 22 중량부, 8 내지 21 중량부, 4 내지 15 중량부, 4 내지 11 중량부; 4 내지 6 중량부, 8 내지 12 중량부 또는 18 내지 24 중량부 포함할 수 있다. 본 발명은 실리콘 마크로머의 함량을 상기 범위로 제한함으로써 고온에 대한 저항성을 향상시킬 수 있으며, 다량의 마크로머가 폴리우레탄 주쇄에 그래프트되어 복합수지를 소재에 코팅할 경우 접착력이 저하되거나; 적은 양의 마크로머로 인하여 복합수지로 표면이 코팅된 소재의 유연성이 향상되지 않는 문제를 방지할 수 있다.
- [0031] 아울러, 상기 복합수지의 주쇄를 이루는 폴리우레탄 수지는 폴리에테르우레탄 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 또는 폴리카보네이트우레탄 수지일 수 있으며, 구체적으로는 폴리카보네이트우레탄 수지일 수 있다.
- [0032] 한편, 상기 복합수지는 두 개 이상의 실리콘 마크로머들간 중합에 의해 형성되는 실록산 중합체와 함께 복합수

지 조성물을 형성할 수 있다.

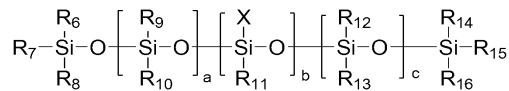
- [0033] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 복합수지의 제조방법을 제공한다.
- [0034] 본 발명에 따른 복합수지의 제조방법은, 우레탄 반복단위를 포함하는 폴리우레탄 수분산을 제조한 후 수분산에 알케닐기, 아크릴기 및 메타크릴기로부터 선택된 하나의 관능기를 갖는 실리콘 마크로머와 개시제를 혼합하고, 그래프트 중합반응을 수행하여 선형의 폴리우레탄 주쇄에 실리콘 마크로머가 측쇄로 도입된 구조의 복합수지를 제조할 수 있다.
- [0035] 이때, 본 발명에 따른 복합수지의 제조방법에 있어서, 상기 폴리우레탄은 우레탄 반복단위를 포함하는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 디이소시아네이트, 폴리올 및 반응성기를 포함하는 저분자 디올 화합물을 포함하는 혼합물로부터 제조되어 우레탄 반복단위와 함께 분자 내에 1 이상의 반응성기를 포함하는 것을 사용할 수 있다.
- [0036] 여기서, 상기 디이소시아네이트는 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.
- [0037] 또한, 상기 폴리올은 수백 내지 수천의 평균 분자량을 갖는 올리고머로서 양쪽 말단에 히드록시기(-OH기)를 가진 화합물이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리올로는 폴리헥사메틸렌카보네이트 디올 (poly(hexamethylenecarbonate) diol)과 같은 폴리카보네이트 디올 류, 폴리에틸렌아디페이트 디올 (poly(ethyleneadipate) diol) 혹은 폴리카프로락톤 디올 (poly(caprolactone) diol) 등과 같은 폴리에스테르 디올 류, 폴리테트라메틸렌글리콜 (poly(tetramethylene glycol)) 혹은 폴리프로필렌글리콜 (poly(propylene glycol)) 등과 같은 폴리에테르 디올 류 등을 사용할 수 있다.
- [0038] 아울러, 상기 반응성기를 포함하는 저분자 디올 화합물은, 양쪽 말단에 히드록시기(-OH기)와 함께 폴리우레탄에서 실리콘 마크로머가 라디칼 메커니즘에 의해 그래프팅되는 반응점 역할을 수행할 수 있는 반응성기, 바람직하게는 알케닐기 또는 티올기를 포함하는 것일 수 있다. 이러한 저분자 디올 화합물로는 2-부텐-1,4-디올 (2-butene-1,4-diol), 1-티오글리세롤 (1-thioglycerol) 등을 사용할 수 있다.
- [0039] 나아가, 상기 폴리우레탄을 제조하기 위한 혼합물은 디이소시아네이트, 폴리올, 및 반응성기를 포함하는 저분자 디올 화합물과 함께 이온기 부여제, 저분자 디올 화합물, 사슬연장제 및 중화제를 더 포함할 수 있다.
- [0040] 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.
- [0041] 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.
- [0042] 이와 더불어, 사슬연장제 및 중화제는 아민기를 포함하는 화합물로서, 사슬연장제로는 둘 이상의 아민기를 가진 에틸렌디아민 (ethylenediamine, EDA), 디에틸렌트리아민 (diethylenetriamine, DETA), 트리에틸렌테트라아민 (triethylenetetramine, TETA), 테트라에틸펜타아민 (tetraethylenepentamine, TEPA) 등을 사용할 수 있으며, 중화제로는 3차 아민기 화합물, 구체적으로 트리에틸아민 등을 사용할 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 폴리우레탄은 분산액의 형태 즉 수분산으로 제조될 수 있다. 여기서, 상기 폴리우레탄 수분산은 계면활성제와 같은 성질을 갖는 화학 잔기가 폴리우레탄 중합체 내에 존재하여 "자체 유화" 또는 "자체 분산"되므로 외부 계면활성제를 포함하지 않을 수 있다. 본 발명에서 유용한 폴리우레탄 내부 존재하는 유화제 기능을 수행하는 화학 잔기로는 예를 들면, 이온성기, 구체적으로 상기 이온기 부여제, 사슬연장제 및 중화제로부터 유래되는 카복실레이트, 설포네이트, 및 4급 아민 등을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 복합수지의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 마크로머는 분자 내에 알케닐기나 아크릴기, 또는 메타크릴기 등의 중합성기를 1개 포함하고 수백 내지 수천의 평균 분자량을 갖는 실리콘 올리고머로서, 하기 화

학식 1 및 2로 나타내는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다:

화학식 1



화학식 2



상기 화학식 1 및 2에 있어서,

R_1 내지 R_{16} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기이고,

X는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 아크릴기 또는 메타크릴기이며,

a, b 및 m은 0 내지 30이고,

n은 0 내지 6이다.

이때, 상기 실리콘 마크로머의 수평균 분자량은 300 내지 2000일 수 있으며, 구체적으로는 500 내지 1500; 600 내지 1300; 700 내지 1100; 또는 800 내지 1000일 수 있다.

아울러, 상기 실리콘 마크로머의 함량은 폴리우레탄 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부일 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 30 중량부; 2 내지 25 중량부, 2.5 내지 20 중량부, 4 내지 22 중량부, 8 내지 21 중량부, 4 내지 15 중량부, 4 내지 11 중량부; 4 내지 6 중량부, 8 내지 12 중량부 또는 18 내지 24 중량부일 수 있다. 본 발명은 실리콘 마크로머의 함량을 상기 범위로 제어함으로써 고온에 대한 저항성을 향상시킬 수 있으며, 다량의 마크로머가 폴리우레탄 주쇄에 그래프팅되어 복합수지를 소재에 코팅할 경우 접착력이 저하되거나; 적은 양의 마크로머로 인하여 복합수지로 표면이 코팅된 소재의 유연성이 향상되지 않는 문제를 방지할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 복합수지의 제조방법에 있어서, 상기 개시제는 폴리우레탄 주쇄에 실리콘 마크로머를 그래프팅할 수 있는 개시제라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 구체적으로는 라디칼 개시제를 사용할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 개시제는 수용성인 포타슘퍼설페이트 (potassium persulfate, KPS) 등일 수 있으며, 중합에 조건에 따라 지용성인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN), 벤조일퍼록사이드 (benzoylperoxide) 등일 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 복합수지의 제조방법은 폴리우레탄과 실리콘 마크로머의 그래프트 중합을 위하여 혼합물의 온도를 40 내지 100℃로 조절할 수 있으며, 구체적으로는 40 내지 80℃; 50 내지 70℃; 또는 55 내지 65℃로 조절할 수 있다. 또한, 그래프트 중합 시간은 1 내지 24시간으로 조절할 수 있으며, 구체적으로는, 1 내지 5시간; 5 내지 10시간; 10 내지 20시간; 또는 1 내지 10시간으로 조절할 수 있다.

나아가, 본 발명은 일실시예에서,

섬유;

상기 섬유 상의 적어도 일부에 도포되는 코팅층을 포함하고,

상기 코팅층은 본 발명에 따른 상기 복합수지를 포함하는 복합 소재를 제공한다.

본 발명에 따른 복합 소재는 고분자 직물 또는 부직물 등의 섬유에 폴리우레탄을 주쇄로 하여 실리콘 마크로머가 분지쇄로 그래프팅된 구조를 갖는 복합수지가 코팅된 것으로서 유연성 및 인열강도가 우수하고 공기투과도가 낮은 특징이 가질 수 있으며, 이때, 섬유 표면에 코팅되는 복합수지의 양은 10 내지 100 g/m², 구체적으로는 10

내지 50 g/m²일 수 있다.

[0061] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 복합 소재는 ASTM D4032 조건 하에서 평균 경직도가 20 N 이하, 구체적으로 19 N 또는 18 N일 수 있다.

[0062] 또한, 다른 하나의 예로서, 상기 복합 소재는 ISO 9237 조건 하에서 공기투과도가 5 L/dm²·min 이하, 구체적으로는 4 L/dm²·min 이하, 3 L/dm²·min 이하, 또는 2 L/dm²·min 이하일 수 있다.

[0063] 본 발명은 본 발명에 따른 복합 소재를 대상으로 복합 소재에 요구되는 평균 경직도와 평균 공기투과도를 평가하였다.

[0064] 그 결과, 본 발명에 따른 복합 소재는 약 18 N 이하의 평균 경직성을 나타내 실리콘 마크로머로 개질되지 않은 폴리우레탄으로 코팅된 소재와 대비하여 유연성이 약 27.6 내지 57.2%의 향상된 것으로 확인되었다. 또한, 본 발명에 따른 복합 소재는 약 0.5 내지 2 L/dm²·min의 낮은 공기투과도를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0065] 이는, 본 발명에 따른 복합수지는 폴리우레탄 주쇄에 실리콘 마크로머가 그래프팅된 구조를 가져 폴리우레탄과 실리콘의 물성을 모두 구현할 수 있으므로 상기 복합수지를 섬유에 소량 코팅하여도 소재의 유연성, 인열강도 및 공기투과도가 우수하다는 것을 나타낸다.

[0066] 이로부터, 본 발명에 따른 복합 소재는 유연성 및 인열강도가 우수할 뿐만 아니라 고온 조건에서도 공기투과도가 현저히 낮다는 것을 알 수 있으므로, 우수한 내구성과 낮은 공기투과도가 요구되는 에어백, 낙하산 등의 제품에 사용될 수 있다.

[0067] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0068] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0069] **제조예 1. 수분산 폴리우레탄의 제조**

[0070] 교반기, 온도계, 콘덴서 등이 장착된 500 mL 용량의 유리 반응기에 메타-테트라메틸자일렌디이소시아네이트 (*m*-tetramethylxylylene diisocyanate, TMXDI, 25.05 중량부), 폴리카보네이트 디올 (polycarbonate diol, PC diol, 평균 분자량 2,000, 68.36 중량부)을 디부틸틴딜라우레이트 (dibutyltin dilaurate, 0.03 중량부)를 촉매로 사용하여 90℃에서 6 시간 반응시키고, 다시 디메틸올프로피온산 (dimethylolpropionic acid, DMPA, 2.75 중량부)을 첨가하여 100℃에서 20 시간 반응시켰다. 이어서 1,4-부탄디올 (1,4-butanediol, BD, 1.40 중량부)과 2-부텐-1,4-디올 (2-butene-1,4-diol, BE, 1.37 중량부)을 첨가하여 90℃에서 6 시간 반응시켰으며, 반응 중 점도가 과도하게 높아지면 반응물에 아세톤을 투입하여 점도를 낮췄다. 이후, 반응조의 온도를 상온으로 냉각시키고 트리에틸아민 (triethylamine, TEA, 1.98 중량부)을 투입하고 1 시간 동안 교반하여, NCO기를 말단에 갖는 예비중합체 중에 있는 DMPA 반복단위의 카르복실산을 중화하여 예비중합체가 음이온기를 가지게 한 후, 상온에서 교반하면서 물을 40 분에 걸쳐 서서히 투입하여 NCO기를 말단에 갖는 예비중합체를 유화시켰다. 그럼 다음 에틸렌디아민 (ethylenediamine, EDA, 0.57 중량부) 및 디에틸렌트리아민 (diethylenetriamine, DETA, 0.49 중량부)을 포함하는 수용액 (EDA 및 DETA의 농도: 10 중량%)을 반응조에 투입하고 40℃에서 2 시간 동안 교반하여 예비중합체의 사슬이 연장된 구조를 갖는 수분산 폴리우레탄을 제조하였다. 이때, 상기 수분산 폴리우레탄 중 고형분의 함량은 35 중량%가 되도록 조절하였다.

[0071] **실시예 1 내지 4. 수분산 복합수지의 제조**

[0072] 상기 제조예 1에서 제조된 수분산 폴리우레탄(고형분 100 중량부)에 한쪽 말단에 메타크릴산기를 갖는 폴리디메틸실록산 마크로머(mono-methacrylate terminated poly(dimethylsiloxane), PDMS 마크로머, 평균 분자량 800-1000, Gelest Inc.)를 투입하고 60℃에서 1시간 동안 강하게 교반한 후, 60℃를 유지하면서 포타슈퍼설페이트 수용액(농도: 10 중량%)을 30분간 적가하고 2시간 동안 교반하여 폴리우레탄에 마크로머가 그래프팅된 수분산 복합수지를 제조하였다. 이때, 상기 PDMS 마크로머와 포타슈퍼설페이트 (Potassium Persulfate, K₂S₂O₈)의 사용량은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	PDMS 마크로머	포타슈퍼설페이트
실시예 1	2.5 중량부	0.013 중량부

실시예 2	5.0 중량부	0.025 중량부
실시예 3	10.0 중량부	0.050 중량부
실시예 4	20.0 중량부	0.100 중량부

[0074] **비교예 1.**

[0075] 상기 제조예 1에서 1,4-부탄디올 (1,4-butanediol, BD)과 2-부텐-1,4-디올 (2-butene-1,4-diol, BE)을 각각 1.40 중량부 및 1.37 중량부 사용하는 대신에 1,4-부탄디올 (1,4-butanediol, BD)을 2.80 중량부 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하여 수분산 폴리우레탄을 제조하였다.

[0076] **실험예 1.**

[0077] 본 발명에 따른 복합수지를 대상으로 에어백용 소재로 사용하기 위하여 요구되는 물성을 평가하였다.

[0078] 먼저, 실시예 1 내지 4에서 제조한 수분산 복합수지와 비교예 1에서 제조한 수분산 폴리우레탄(100 중량부), 아울러 실리콘 마크로머와 개시제를 포함하지 않는 제조예 1에서 제조된 수분산 폴리우레탄에 각각 증점제 (ViscoPlus-3030, TEGO사, 3 중량부)를 혼합하여 수분산의 점도가 약 10,000 cP가 되도록 조절하고, 3000 rpm 을 3분간 원심분리하여 탈포하였다. 그런 다음, 나일론-6,6 방적사 (470 dtex/136f)를 180×180 threads dm^{-1} 로 직조한 직포 상에 탈포된 수분산을 나이크코팅하고, 90℃에서 15분 건조하였다. 그 후, 연속적으로 120℃에서 1.5분간 제건조하여 복합수지로 코팅된 직포를 얻었으며, 이때 건조 후 복합수지의 코팅량은 30 g/m^2 가 되도록 조절하였다.

[0079] 이렇게 얻은 직포를 대상으로 경직성(stiffness), 인열강도(tear strength) 및 공기투과도(air permeability)를 측정하였다. 구체적으로 직포의 경직성은 강직도 시험기(Fabric Stiffness Tester, SASD-672, J. A. King & Company, Inc.)를 이용하여 ASTM D4032 조건 하에서 경직도를 측정하였으며, 이때, 주사 속도(Stroke speed)는 2,000 mm/분이었다. 또한, 직포의 인열강도는 인장시험기를 이용하여 ASTM D2261에 따른 텅법 조건 하에서 직포의 인열강도를 측정하였으며, 공기투과도는 공기투과도 측정기(FX3300, Textest Instruments)를 이용하여 ISO 9237 조건 하에서 측정하였으며, 이때 측정넓이는 100 cm^2 이고, 부분압력은 500 Pa였다. 측정은 각각 3회씩 진행하였으며, 그 평균값을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	평균 경직성 [N]	평균 인열강도 [N]	평균 공기투과도 [$\text{L}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$]
실시예 1	15.7 ± 2.0	138 ± 5.2	0.79 ± 0.003
실시예 2	15.6 ± 1.4	151 ± 5.8	1.11 ± 0.005
실시예 3	13.3 ± 1.2	184 ± 5.7	1.44 ± 0.006
실시예 4	9.5 ± 1.0	255 ± 6.9	1.62 ± 0.007
비교예 1	22.2 ± 1.0	147 ± 5.0	0.53 ± 0.003
제조예 1	21.7 ± 1.3	135 ± 4.9	0.52 ± 0.003

[0081] 상기 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 복합수지가 코팅된 소재는 유연성 및 인열강도가 우수하고 공기 투과도가 낮은 것을 알 수 있다.

[0082] 구체적으로, 먼저, 소재의 유연성을 살펴보면 실시예 1 내지 4의 복합수지를 나일론에 코팅한 경우, 약 18N 이하의 평균 경직성을 나타냈으나, 비교예 1의 복합수지와 제조예 1의 수분산 폴리우레탄을 코팅한 나일론은 약 21 N 이상의 평균 경직성을 나타냈다. 이는 실시예 1 내지 4의 복합수지가 코팅된 나일론 직포의 유연성이 약 27.6 내지 57.2% 향상됨을 의미한다.

[0083] 또한, 소재의 인열강도는 실시예 1 내지 4의 복합수지를 코팅한 나일론 직포의 경우 약 135 N 이상의 우수한 평균 인열강도를 나타냈으며, 특히 실리콘 마크로머를 5 중량부 이상 사용한 실시예 2 내지 4는 약 150 N 이상의 높은 평균 인열강도를 나타냈다. 이에 반해, 비교예 1의 복합수지와 제조예 1의 수분산 폴리우레탄을 코팅한 나일론은 약 135 내지 147 N의 평균 인열강도를 나타내, 실리콘 마크로머를 개질된 실시예 2 내지 4의 복합수지로 코팅한 나일론 직포보다 낮은 평균 인열강도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

- [0084] 나아가, 실시예 1 내지 4의 복합수지를 코팅한 나일론들은 모두 $5 \text{ L/dm}^2 \cdot \text{min}$ 이하의 평균 공기투과도, 구체적으로 약 0.5 내지 $2 \text{ L/dm}^2 \cdot \text{min}$ 의 낮은 평균 공기투과도를 나타내는 것으로 확인되었다.
- [0085] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 복합수지는 폴리우레탄 주쇄에 실리콘 마크로머가 그래프트된 구조를 가져 폴리우레탄과 실리콘의 물성을 모두 구현할 수 있으므로 상기 복합수지로 코팅된 소재는 유연성, 인열강도 및 공기투과도가 우수함을 알 수 있다.