

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0077218

(43) 공개일자 2023년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/50 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/82 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01) C08L 75/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 18/5021 (2013.01)

C08G 18/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0164249

(22) 출원일자 2021년11월25일

심사청구일자 2021년11월25일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트) 101동 401호

김혜진

대전광역시 유성구 궁동로 26, 308호

(74) 대리인

특허법인 플러스

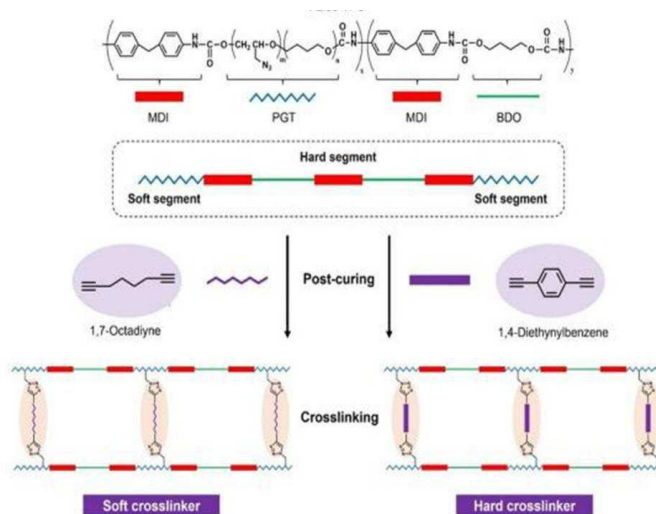
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 기계적 물성이 우수한 고관능기를 포함하는 열가소성 폴리우레탄의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기계적 물성이 우수한 고관능기를 포함하는 열가소성 폴리우레탄의 제조방법에 관한 것이며, 구체적으로는 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지와 다관능성 알카인 가교제를 가교시켜 제조되는, 가교 폴리우레탄 수지를 제조 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/3271 (2013.01)

C08G 18/82 (2013.01)

C08K 5/01 (2013.01)

C08L 75/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173549
과제번호	20013138
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	기능성 박막형 열가소성 발포 탄성 소재 및 친환경 생산공정 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2020.08.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지와 다관능성 알카인 가교제를 가교시켜 제조되는, 가교 폴리우레탄 수지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 아자이드기의 당량 대비 0.05 내지 0.5 당량의 가교제를 포함하는, 가교 폴리우레탄 수지.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지의 중량평균분자량은 5,000 내지 500,000 g/mol인, 가교 폴리우레탄 수지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 다관능성 알카인 가교제는 2개 이상의 알카인기를 포함하는 하이드로카빌렌 또는 헤테로하이드로카빌렌인, 가교 폴리우레탄 수지.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 다관능성 알카인 가교제는 2개 이상의 알카인기를 포함하는 하이드로카빌렌이며, 상기 하이드로카빌렌은 C_1 - C_{20} 알킬렌, C_6 - C_{20} 아릴렌 또는 C_3 - C_{20} 시클로알킬렌인, 가교 폴리우레탄 수지.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 다관능성 알카인 가교제는 2개 이상의 알카인기를 포함하는 하이드로카빌렌이며, 상기 하이드로카빌렌은 C_1 - C_{20} 알킬렌 또는 C_6 - C_{20} 아릴렌인, 가교 폴리우레탄 수지.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 하이드로카빌렌 또는 헤테로하이드로카빌렌은 C_1 - C_{20} 알킬, C_6 - C_{12} 아릴 또는 C_1 - C_{10} 알콕시에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환된 것인, 가교 폴리우레탄 수지.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항의 가교 폴리우레탄 수지로 제조되는 가교 폴리우레탄 필름.

청구항 9

(A)디올 말단을 갖는 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 프리폴리머와 이소시아네이트와 반응하여 아자이드를 포함하는 폴리우레탄을 제조하는 단계;

(B)상기 아자이드를 포함하는 폴리우레탄과 다관능성 알카인 가교제를 유기용매에 용해시켜 가교 폴리우레탄 조

성물을 제공하는 단계;

(C) 상기 가교 폴리우레탄 조성물을 반응시켜 가교 폴리우레탄을 제조하는 단계;를 포함하는 가교 폴리우레탄 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

본 발명의 일 양태에 따른, 상기 (B) 단계에서 투입되는 가교제 함량은 상기 아자이드기의 당량에 대한 0.05 내지 0.5 당량을 기준으로 투입되는 것인, 가교 폴리우레탄 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 가교 폴리우레탄을 제조하는 단계는 가온한 후 진공 건조하여 가교 폴리우레탄이 제조되는 것이며,

상기 가온은 유기용매의 끓는점의 10℃이하에서 실행되는 것인, 가교 폴리우레탄 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기계적 물성이 우수한 고관능기를 포함하는 열가소성 폴리우레탄의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래에는 반도체 산업, 바이오 산업 등의 고부가 가치 산업에 요구되는 특수한 기능을 가지는 고분자 등이 요구된다. 특히, 바이오 산업의 경우에는 현재도 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 약물전달시스템, 바이오 촉매 산업 등에 대한 관심도는 더욱 높아지고 있다.

[0003] 상기 고부가 가치 산업에 사용되는 고분자는 여러 가지 반응이 가능한 고관능기를 포함하는 고분자 수지가 요구된다.

[0004] 또한, 상기 고관능기를 포함하는 고분자 수지의 베이스 수지는 생체친화적이며 가공이 용이하고, 중량 또한 비교적 가벼운 폴리우레탄이 선호되며, 상기 고관능기는 알카인기와 결합이 용이한 아자이드기가 선호된다.

[0005] 이러한 특징을 모두 포함하는 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄의 경우에는 내구성, 내화학적 및 인장강도가 우수하며, 여러 가지 구조의 알카인기와 클릭반응으로 인해 다양한 분야에 응용가치가 매우 높은 장점이 있다.

[0006] 다만, 고관능기를 포함한 폴리우레탄의 경우 인장강도 등의 기계적 물성이 종래의 상업적 폴리우레탄 보다는 상대적으로 낮은 단점이 있다.

[0007] 이에 상기 폴리우레탄의 내구성을 향상시키기 위해 분자량이 높은 폴리우레탄을 중합하고자 하였으나, 상기 고관능기를 가지는 폴리우레탄의 경우 제조 공정상, 분자량을 크게 증가시키기 어려운 단점이 있다.

[0008] 따라서, 선형의 상기 고관능기를 가지는 폴리우레탄에 가교제를 투입하여 망상구조(network structure)구조로 변화시켜 기계적 강도를 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있다.

[0009] 다만, 종래에 사용되는 가교제들은 대부분이 라디칼 가교제이며, 상기 라디칼 가교제는 반응성이 매우 높은 특징이 있다. 따라서, 상기 라디칼 가교제와 상기 관능기와 예상치 못한 반응이 생길 수 있으며, 이에 따라 상기 관능기의 활성이 저하되어 추가적인 반응에 지장이 발생할 수 있으며, 나아가 상기 고관능기를 포함하는 폴리우레탄의 성질 또한 변화될 수 있다.

[0010] 따라서, 상기 폴리우레탄의 고기능성은 유지하면서 동시에 물리적 강도를 증가시키는 방법에 대해 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제 10-1858992 호 (2018.05.11)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 기계적 강도가 우수한 고기능성 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄의 분자량을 증가시키지 않고도, 우수한 인장강도, 신율을 가지는 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 서술된 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지와 다관능성 알카인 가교제를 가교시켜 제조되는, 가교 폴리우레탄 수지를 제공한다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 아자이드기의 당량 대비 0.05 내지 0.5 당량의 가교제를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지의 중량평균분자량은 5,000 내지 500,000 g/mol인 것을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 다관능성 알카인 가교제는 2개 이상의 알카인기를 포함하는 하이드로카빌렌 또는 헤테로하이드로카빌렌인 것을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 다관능성 알카인 가교제는 2개 이상의 알카인기를 포함하는 하이드로카빌렌이며, 상기 하이드로카빌렌은 C_1-C_{20} 알킬렌, C_6-C_{20} 아릴렌 또는 C_3-C_{20} 시클로알킬렌인 것을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 다관능성 알카인 가교제는 2개 이상의 알카인기를 포함하는 하이드로카빌렌이며, 상기 하이드로카빌렌은 C_1-C_{20} 알킬렌 또는 C_6-C_{20} 아릴렌인 것을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 하이드로카빌렌 또는 헤테로하이드로카빌렌은 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{12} 아릴 또는 C_1-C_{10} 알콕시에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환된 것인 것을 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 가교 폴리우레탄 수지로 제조되는 가교 폴리우레탄 필름을 제공 할 수 있다.

[0022] 본 발명은 (A)디올 말단을 갖는 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 프리폴리머와 이소시아네이트와 반응하여 아자이드를 포함하는 폴리우레탄을 제조하는 단계; (B)상기 아자이드를 포함하는 폴리우레탄과 다관능성 알카인 가교제를 유기용매에 용해시켜 가교 폴리우레탄 조성물을 제공하는 단계; (C) 상기 가교 폴리우레탄 조성물을 반응시켜 가교 폴리우레탄을 제조하는 단계;를 포함하는 가교 폴리우레탄 제조방법을 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 (B) 단계에서 투입되는 가교제 함량은 상기 아자이드기의 당량에 대한 0.05 내지 0.5 당량을 기준으로 투입되는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 가교 폴리우레탄을 제조하는 단계는 가온한 후 진공 건조하여 가교 폴리우레탄이 제조되는 것이며, 상기 가온은 유기용매의 끓는점의 10°C 이하에서 실행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 아자이드기를 포함하는 가교 폴리우레탄 수지는 높은 분자량을 가지지 않아도, 우수한 인장강도 및 신율을 가질 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 상기 가교 폴리우레탄 수지는 가교제로 라디칼 가교제를 사용하지 않아 가교 도중에 상기 아자이드기와의 부반응을 발생시키지 않으며, 이에 따라 고기능성 관능기인 아자이드기를 유지할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 상기 가교 폴리우레탄 수지는 폴리우레탄 내부의 아자이드기의 함량과 알카인기 가교제의 함량

을 제어하여 매우 우수한 기계적 강도를 가지는 아자이드기를 포함하는 가교 폴리우레탄 수지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 전체 개략도를 나타낸 도이다.

도 2는 제조예 1 내지 제조예 5의 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol에 대한 ^{13}C -NMR 값을 나타낸 도이다.

도 3은 제조예 1 내지 제조예 5의 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol에 대한 FT-IR 값을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 내지 실시예 5의 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄의 FT-IR 값을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1, 실시예 8 및 실시예 10의 Stress-strain curves 그래프이다.

도 6는 실시예 1, 실시예 9 및 실시예 11의 Stress-strain curves 그래프이다.

도 7은 실시예 1, 실시예 9, 실시예 12 및 실시예 14의 Stress-strain curves 그래프이다.

도 8은 실시예 1, 실시예 6, 실시예 7, 제조예 6 및 제조예 7의 Stress-strain curves 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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.

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.

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

또한, 하기 TPU는 Thermoplastic polyurethane의 약자로 명세서 상에서의 폴리우레탄, 열가소성 폴리우레탄 수지 또는 폴리우레탄 수지와 동일한 의미이다.

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.

고기능성 관능기인 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지의 경우 반응성이 우수한 반면에 기계적 강도가 낮은 문제점을 가지고 있다. 이에, 상기 기계적 강도를 향상시키기 위하여, 상기 폴리우레탄 수지의 분자량을 향상시키고자 하였다. 다만, 고반응성을 가지는 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지의 경우, 일반적인 폴리우레탄 수지 제조방법과는 다르게 매우 까다로운 조건에서 수행되며, 이에 따라 분자량을 무한정 증가시키기에 어려운 점이 있다.

이에, 본 발명은 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지와 다관능성 알카인 가교제를 가교시켜 제조되는, 가교 폴리우레탄 수지를 제공함으로써, 특별히 분자량을 증가시키지 않더라도 기계적 강도가 매우 우수한 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지를 제공할 수 있다.

또한 상기 가교과정에 있어서, 라디칼 가교제를 사용하지 않아 부반응이 적어, 상기 고기능성인 아자이드기를 보존할 수 있으며, 상기 알카인기와 아자이드기와의 클릭반응으로 인해 공유결합으로 가교됨에 따라 기계적 강도가 매우 우수한 장점이 있다.

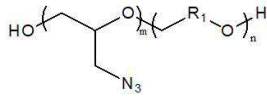
다만, 상기 알카인기와 아자이드기와의 반응으로 인하여 상기 가교 폴리우레탄의 고기능성인 아자이드기의 함량이 낮아질 수 있어, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄과 반응되는 상기 알카인 가교제의 함량을 제어할 필요성이 있다.

본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기의 당량 대비 0.05 내지 0.5 당량의 가교제를 포함하여 가교될 수

있으며, 구체적으로는 0.1 내지 0.5 당량, 구체적으로는 0.1 내지 0.3 당량의 가교제를 포함하여 가교될 수 있다.

- [0039] 상기 가교시에 상기 조건에 맞은 당량비를 만족함에 따라, 적절한 함량의 아자이드기는 포함하면서 동시에 인장 강도 및 신율이 매우 우수한 가교 폴리우레탄을 제조할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 수지의 중량평균분자량은 5,000 내지 500,000 g/mol일 수 있으며, 구체적으로는, 10,000 내지 300,000 g/mol일 수 있으며, 구체적으로는 20,000 내지 200,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 이때, 상기 중량평균분자량은 워터스(Waters)사 겔침투크로마토그래피(GPC) 장비를 이용하여 측정하였다. 분석 컬럼은 WATERS사의 Styragel HR을 사용하였으며, 표준물질로는 폴리스티렌을 사용하였다. 이동상 용매로는 HPLC 급 테트라하이드로퓨란(THF)를 사용하고 컬럼히터 온도 40℃, 이동상 용매 흐름속도 1.0 mL/min의 조건으로 측정한 것이다.
- [0042] 또한, 상기 아자이드를 포함하는 폴리우레탄 수지는 아자이드의 단량비가 1:9 내지 9:1일 수 있으며, 구체적으로, 상기 아자이드의 단량비가 3:7 내지 9:1 일수 있으며, 구체적으로, 상기 아자이드의 단량비가 5:5 내지 9:1 일수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 가교 폴리우레탄 수지가 상기 아자이드의 단량비가 상기 범위를 만족하면서 동시에 상기 아자이드기의 당량 대비 0.05 내지 0.5 당량의 가교제를 포함하여 가교됨에 따라, 이유는 알 수 없지만 매우 우수한 기계적 강도를 가질 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 다관능성 알카인 가교제는 2개 이상의 알카인기를 포함하는 하이드로카빌렌 또는 헤테로하이드로카빌렌인 것을 포함할 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 상기 다관능성 알카인 가교제는 2개 이상의 알카인기를 포함하는 하이드로카빌렌이며, 상기 하이드로카빌렌은 C₁-C₂₀알킬렌, C₆-C₂₀아릴렌 또는 C₃-C₂₀시클로알킬렌일 수 있으며, 구체적으로, 상기 하이드로카빌렌은 C₁-C₂₀알킬렌 또는 C₆-C₂₀아릴렌일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 가교반응에 상기 알카인 가교제를 사용할 경우, 기존의 라디칼 가교제와는 다르게 반응이 선택적이면서 동시에 공유결합(클릭반응)으로 인해 기계적 강도가 매우 우수한 장점이 있다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 하이드로카빌렌 또는 헤테로하이드로카빌렌은 C₁-C₂₀알킬, C₆-C₁₂아릴 또는 C₁-C₁₀알콕시에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환된 것일 수 있으며, 구체적으로, C₁-C₁₅알킬, C₆-C₁₀아릴 또는 C₁-C₈알콕시에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환된 것일 수 있으며, 구체적으로, C₁-C₁₀알킬, C₆-C₈아릴 또는 C₁-C₆알콕시에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 하이드로카빌렌 및 헤테로하이드로카빌렌에 상기 치환기를 더 포함함에 따라, 다양한 물성을 구현해 낼 수 있으나, 상기 구성은 일 예일 뿐 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 본 발명은 상기 가교 폴리우레탄 수지로 제조되는 가교 폴리우레탄 필름을 제공할 수 있다. 상기 가교 폴리우레탄 수지로 제조된 가교 폴리우레탄 필름의 경우 중량평균분자량이 상대적으로 낮아도 우수한 기계적 강도를 가질 수 있다. 또한, 상기 가교 폴리우레탄 필름에 포함된 아자이드기를 통해, 상기 가교 폴리우레탄 필름에 여러 가지 화합물을 결합시킬 수 있으며, 이에 따라 여러 가지 기능을 가지는 가교 폴리우레탄 필름을 제공할 수 있다.
- [0050] 상기 가교 폴리우레탄 필름을 제조하는 제조방법에 대해 자세히 설명하겠다.
- [0051] 본 발명은 (A)디올 말단을 갖는 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 프리폴리머와 이소시아네이트와 반응하여 아자이드를 포함하는 폴리우레탄을 제조하는 단계; (B)상기 아자이드를 포함하는 폴리우레탄과 다관능성 알카인 가교제를 유기용매에 용해시켜 가교 폴리우레탄 조성물을 제공하는 단계; 및 (C) 상기 가교 폴리우레탄 조성물을 반응시켜 가교 폴리우레탄을 제조하는 단계;를 포함하는 가교 폴리우레탄 수지의 제조방법을 제시한다.
- [0052] 상기 디올 말단을 갖는 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 프리폴리머는 하기 화학식 1의 구조를 포함하는 것일 수 있다.

[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] (상기 화학식 1에서 R_1 은 각각 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬렌기이며, m 및 n 은 각각 1 내지 100의 정수이다.)

[0056] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 화학식 1에서 m , n 의 몰 비율은 1:9 내지 9:1 것 일 수 있으며, 구체적으로는 m , n 의 몰 비율이 3:7 내지 9:1 일수 있으나, 구체적으로는, m , n 의 몰 비율이 5:5 내지 9:1 일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 (A) 단계에서 다이올 또는 폴리알킬렌다이올을 더 포함하여 폴리우레탄을 제공할 수 있다.

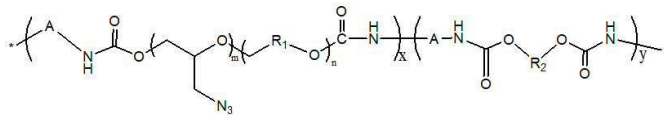
[0058] 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량이 바람직하게는 200 내지 8,000 g/mol 일수 도 있으며, 더욱 바람직하게는 500 내지 5,000 g/mol일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 또한, 상기 폴리알킬렌다이올은 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.

[0060] 상기 이소시아네이트계 화합물은 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 방향족 이소시아네이트계 화합물, 지환족 이소시아네이트계 화합물, 지방족 이소시아네이트계 화합물 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 방향족 이소시아네이트계 화합물일 수 있다.

[0061] 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 구체적으로, 하기 화학식 2를 만족하는 것 일 수 있다.

[0062] [화학식 2]



[0063]

[0064] (상기 화학식 2에서, A는 $C_6 \sim C_{30}$ 의 방향족기 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기가 치환된 $C_6 \sim C_{30}$ 의 방향족기이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬렌기이며, m , n , x 및 y 는 각각 1 내지 100의 정수이다.)

[0065] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 (B) 단계에서 투입되는 알카인 가교제 함량은 상기 아자이드기의 당량에 대한 0.05 내지 0.5 당량을 기준으로 투입되는 것일 수 있다.

[0066] 상기 범위로 알카인 가교제를 투입함에 따라 매우 우수한 기계적 강도를 가질 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 가교 폴리우레탄을 제조하는 단계는 가온한 후 진공 건조하여 가교 폴리우레탄이 제조되는 것이며, 상기 가온은 유기용매의 끓는점의 10°C 이하에서 실행되는 것일 수 있다.

[0068] 상기 가온 단계를 포함함으로써, 알카인 가교제와 아자이드를 포함한 폴리우레탄과의 클릭반응이 원활하게 진행되며, 상기 가온 단계 이후, 진공 건조를 함으로써, 기포가 없이 깨끗한 가교 폴리우레탄 필름을 제공할 수 있다.

[0070] 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] [제조예 1]

[0073] [Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol의 제조 방법]

[0074] 메틸렌 클로라이드 270g 을 콘텐서가 장착된 반응기에 투입하였다.

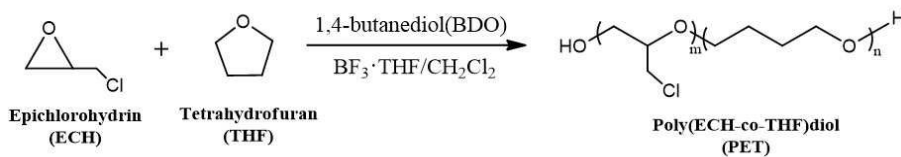
[0075] 반응 용액을 교반시키면서 개시제로 사용되는 1,4-butanediol 5.66ml를 주사기(실린지)로 첨가하였다.

[0076] 양이온 촉매인 $\text{BF}_3\cdot\text{THF}$ 1.746ml을 실린지로 첨가하고, 20분간 교반시켰다.

[0077] 상기 반응기에 epichlorohydrin(ECH) 118g 및 tetrahydrofuran(THF) 92g (몰 비율 1:1)를 방울방울 적하하면서 4시간 동안 천천히 첨가하였다.

[0078] 4시간 동안 모든 혼합단량체의 첨가가 끝난 후 상온(25°C)에서 2시간 동안 추가 반응시켰다. 증류수 20ml를 실린지로 첨가하여 반응을 종결시켰다. 상기 증류수 첨가 후 20분간 더 교반하여 Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol를 제조하였다. 상기 제조 방법은 하기 반응식 1을 참조한다.

[0080] [반응식 1]



[0081]

[0082] [Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol의 제조 방법]

[0083] 플라스크에 Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol 100g를 넣고 DMF 100g에 녹였다. 녹인 용액을 교반하면서 소듐아자이드(NaN_3) 110g을 첨가한 후 90°C 에서 17시간 반응시켰다.

[0084] 상기 용액을 감압여과하여 생성된 염을 제거하였다. 증류수 1,000ml 이 담긴 비커에 상기 용액을 부어 정제하는 과정을 5회 수행하여, Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol를 제조하였다. 상기 정제된 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol를 60°C 진공오븐에서 24시간 건조 후, 120°C 로 승온하여 4시간 추가로 건조시켜 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol를 제조하였다.

[0085] 상기 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol의 수평균 분자량은 $4,255 \text{ g/mol}$, 중량평균 분자량은 $6,168 \text{ g/mol}$ 으로 측정되었으며, FT-IR 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 로 구조 분석을 실시하여, 상기 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol의 구조를 확인하였다. 상기 FT-IR은 도 2에 그래프로 도시하였으며, 상기 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 그래프는 도 3에 도시하였다.

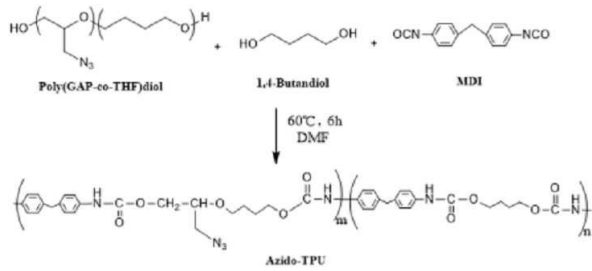
[0086] 상기 FT-IR에서 $2,100$ 내지 $2,300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아자이드기가 관측되었으며, $^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 52 ppm 에서 아자이드기가 관측되어, 상기 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol가 성공적으로 제조된 것을 확인할 수 있었다.

[0088] [Azido-Polyurethane의 제조 방법]

[0089] 반응기에 상기 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol 20g, 1,4-BDO(1,4 Butanediol) 1.53 ml, MDI(Methylene Diphenyl Diisocyanate) 6.5g, 용매인 DMF 28g, 촉매로 T-12(Dibutyltin dilaurate) 0.02 ml를 넣고 60°C 에서 6시간 동안 교반하여 Azido-Polyurethane 용액을 제조하였다.

[0090] 증류수가 담긴 비커에 상기 Azido-Polyurethane 용액을 넣고 침전을 잡아 Azido-Polyurethane를 얻었다. 상기 Azido-Polyurethane의 분자량은 $47,070 \text{ g/mol}$ 으로 측정되었다. 상기 Azido-Polyurethane를 5회 이상 증류수로 정제한 후, 60°C 에서 24시간 진공 오븐에서 건조하여, Azido-Polyurethane를 수득하였다. 상기 실험은 하기 반응식 2를 참조한다. 상기 제조된 Azido-Polyurethane의 구조를 관측하기 위하여, FT-IR(도 4)로 측정하였다.

[0091] [반응식 2]



[0092]

[0093] [제조예 2]

[0094] 상기 제조예 1에서 ECH와 THF의 함량을 각각 75g, 136g (몰 비율 3:7)을 한 것은 제외하고는 동일하게 실시하여 Azido-Polyurethane를 제조하였다.

[0096] [제조예 3]

[0097] 상기 제조예 1에서 ECH와 THF의 함량을 각각 158g, 53g (몰 비율 7:3)을 한 것은 제외하고는 동일하게 실시하여 Azido-Polyurethane를 제조하였다.

[0099] [제조예 4]

[0100] 상기 제조예 1에서 ECH와 THF의 함량을 각각 26g, 184g (몰 비율 1:9)을 한 것은 제외하고는 동일하게 실시하여 Azido-Polyurethane를 제조하였다.

[0102] [제조예 5]

[0103] 상기 제조예 1에서 ECH와 THF의 함량을 각각 193g, 17g (몰 비율 9:1)을 한 것은 제외하고는 동일하게 실시하여 Azido-Polyurethane를 제조하였다.

[0105] [제조예 6]

[0106] 상기 제조예 1에서 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol, 1,4-BDO(1,4 Butanediol), MDI(Methylene Diphenyl Diisocyanate)의 단량비를 적절하게 제어하여 중량평균 분자량 180,805 g/mol인 Azido-Polyurethane를 중합하였다.

[0108] [제조예 7]

[0109] 상기 제조예 1에서 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol, 1,4-BDO(1,4 Butanediol), MDI(Methylene Diphenyl Diisocyanate)의 단량비를 적절하게 제어하여 중량평균 분자량 21,246 g/mol인 Azido-Polyurethane를 중합하였다.

[0111] [실시예 1]

[0112] 상기 제조된 Azido-Polyurethane 4g을 40ml DMF에 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 이후, 상기 고분자 용액에 1,7-octadiyne(연성 가교제) 9.9 mmol을 첨가하고 roller mixer를 사용하여 용해하여 가교 폴리우레탄 조성물을 제조하였다.

[0113] 상기 가교 폴리우레탄 조성물 2ml를 피펫(pipette)으로 개량하여 유리 글라스 상에 캐스팅(casting)하였다. 이

후 상기 캐스팅된 유리 글라스를 상온에서 80℃로 승온 시키면서 24h 진공 건조하여 후경화된 TPU 필름을 수득하였다.

[0115] [실시예 2]

[0116] 상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 Azido-Polyurethane 대신에 제조예 2에서 제조된 Azido-Polyurethane를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0118] [실시예 3]

[0119] 상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 Azido-Polyurethane 대신에 제조예 3에서 제조된 Azido-Polyurethane를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0121] [실시예 4]

[0122] 상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 Azido-Polyurethane 대신에 제조예 4에서 제조된 Azido-Polyurethane를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0124] [실시예 5]

[0125] 상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 Azido-Polyurethane 대신에 제조예 5에서 제조된 Azido-Polyurethane를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0127] [실시예 6]

[0128] 상기 실시예 1에서 1,7-octadiyne(연성 가교제)를 9.9 mol 대신 5.8 mmol를 첨가하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0130] [실시예 7]

[0131] 상기 실시예 1에서 1,7-octadiyne(연성 가교제) 대신에 1,4-diehylnylbenzene을 9.9 mmol 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0133] [실시예 8]

[0134] 상기 실시예 3에서 1,7-octadiyne(연성 가교제)를 9.9 mol 대신 5.8 mmol를 첨가하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0136] [실시예 9]

[0137] 상기 실시예 3에서 1,7-octadiyne(연성 가교제)를 9.9 mol 대신 11.9 mmol를 첨가하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0139] [실시예 10]

[0140] 상기 실시예 5에서 1,7-octadiyne(연성 가교제)를 9.9 mol 대신 5.8 mmol를 첨가하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

- [0142] [실시예 11]
- [0143] 상기 실시예 5에서 1,7-octadiyne(연성 가교제)를 9.9 mol 대신 13.8 mmol를 첨가하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0145] [실시예 12]
- [0146] 상기 실시예 3에서 1,7-octadiyne(연성 가교제) 대신에 1,4-diehylnylbenzene을 9.9 mmol 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0148] [실시예 13]
- [0149] 상기 실시예 3에서 1,7-octadiyne(연성 가교제) 대신에 1,4-diehylnylbenzene을 11.9 mmol 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0151] [실시예 14]
- [0152] 상기 실시예 5에서 1,7-octadiyne(연성 가교제) 대신에 1,4-diehylnylbenzene을 9.9 mmol 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0154] [실시예 15]
- [0155] 상기 실시예 1에서 중량평균 분자량이 47,070 g/mol인 Azido-Polyurethane 대신에 중량평균 분자량이 180,805 g/mol인 Azido-Polyurethane을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0157] [실시예 16]
- [0158] 상기 실시예 1에서 중량평균 분자량이 47,070 g/mol인 Azido-Polyurethane 대신에 중량평균 분자량이 21,246 g/mol인 Azido-Polyurethane을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0160] 상기 실시예를 통해 알카인 가교제를 투입하였을 때, Stress 및 Strain의 정도가 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0161] 특히, 하기 도 5에 기재된 바와 같이, 실시예 10과 실시예 7이 실시예 1보다 Strain이 증가된 것을 확인할 수 있다.
- [0162] 도 5에서 연성 가교제를 첨가함에 따라 Strain이 증가하는 것을 알 수 있고, 이는 같은 양의 연성 가교제를 첨가하더라도 폴리우레탄 수지의 아자이드 함량이 증가할수록 Strain이 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0163] 또한, 하기 도 6은 실시예 1 실시예 11 및 실시예 7의 Stress 와 Strain을 측정한 그래프이다.
- [0164] 도 6에서 각각의 가교 폴리우레탄 수지에 존재하는 아자이드 작용기가 모두 반응할 수 있는 최대 함량의 연성 가교제를 첨가한 결과, 도 5에서보다 가교제 함량이 증가하므로 Strain 또한 더 증가하는 것을 확인했습니다. 이는 가교 폴리우레탄 수지의 아자이드 함량 조절을 통해 아자이드 함량이 증가할수록 도입할 수 있는 가교제 함량이 증가하므로 기계적 물성을 더욱 다양하게 조절할 수 있음을 나타냅니다.
- [0165] 또한, 하기 도 7의 경우에는 실시예 1, 실시예 12, 실시예 13 및 실시예 14의 Stress-strain curves 그래프이다. 상기 지방족 가교제로 경화한 실시예 1 보다 방향족 가교제로 경화한 실시예 12, 실시예 13 및 실시예 14가 더욱 높은 Stress를 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 상기 가교제의 구조에 따라, 가교 폴리우레탄 수지의 Stress 및 Strain 값을 제어할 수 있음을 알 수 있다.
- [0166] 마지막으로, 하기 도 8은 중량평균 분자량 및 가교정도에 따른 폴리우레탄의 Stress-strain curves 그래프이다. 제조예 6 내지 7은 가교 하지 않은 폴리우레탄 수지를 측정한 것으로서, 실시예 1 및 실시예 6과 제조예 6의 그래프를 비교해 보았을 경우 중량평균분자량이 동일하지만 알카인 가교제를 포함시켜 가교시킨 실시예 1 및 실시

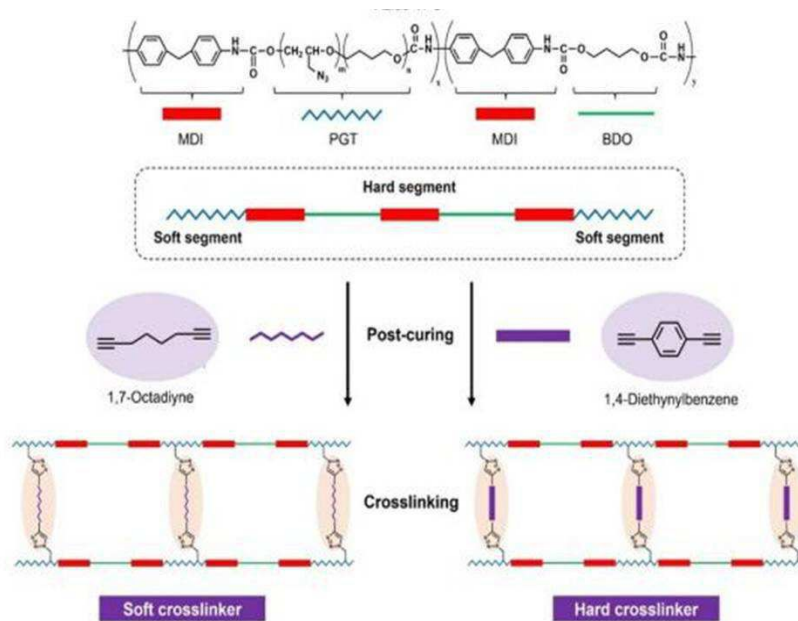
예 6이 더욱 우수한 Strain 및 Stress를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0168] 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.

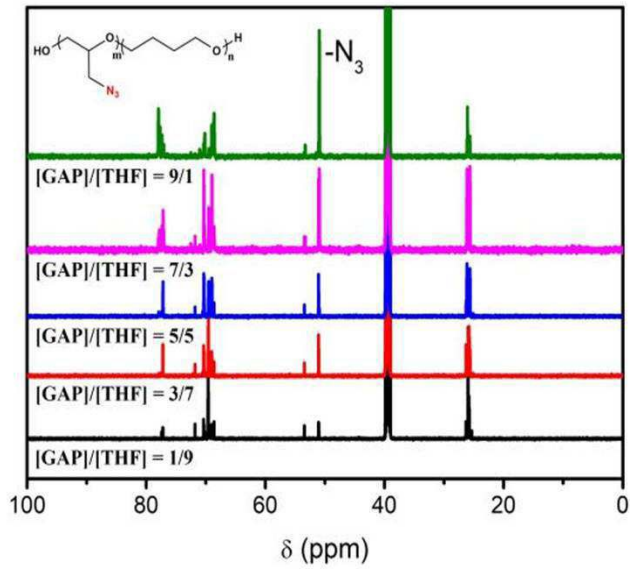
[0169] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

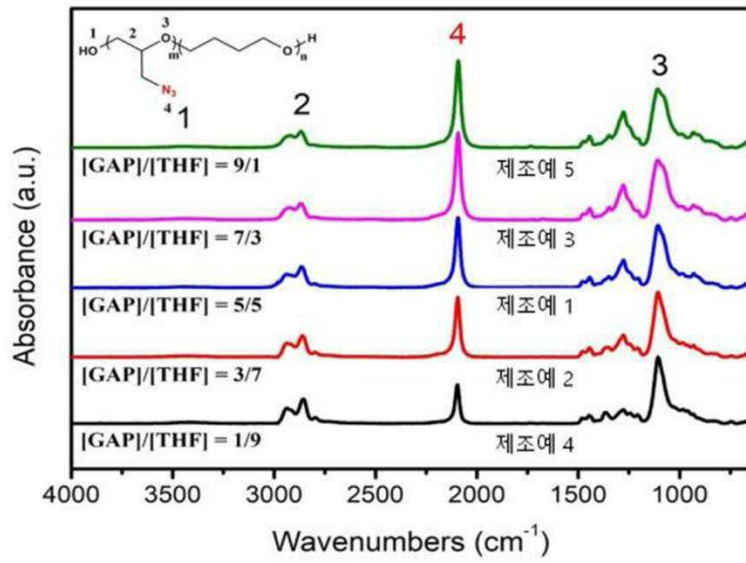
도면1



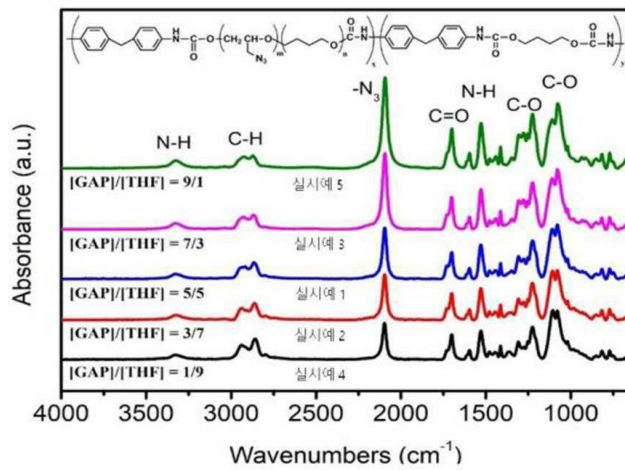
도면2



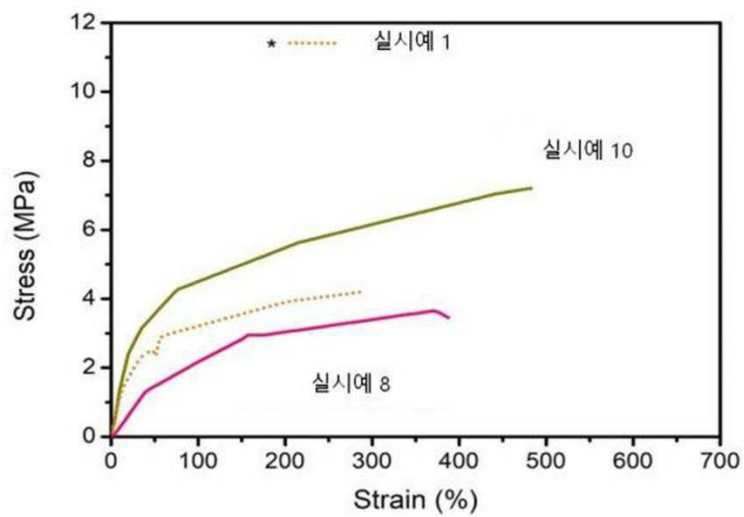
도면3



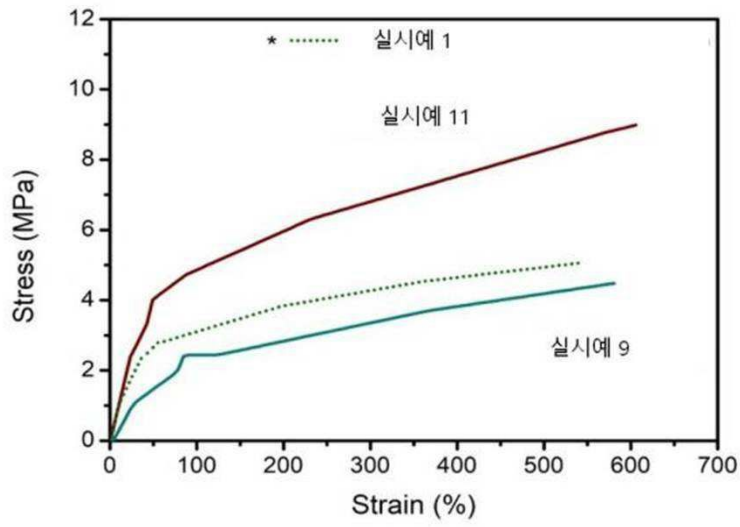
도면4



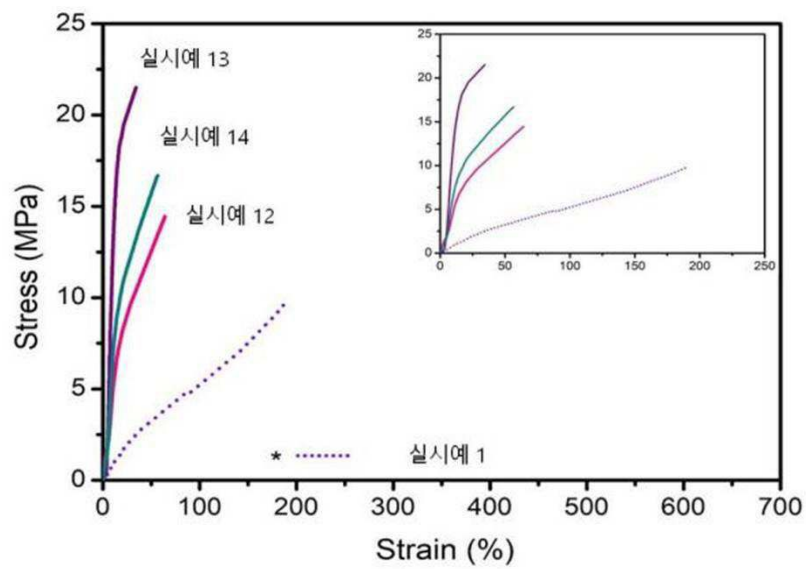
도면5



도면6



도면7



도면8

